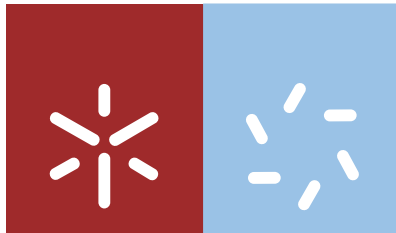


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Arminda do Rosário Magalhães Pereira

Redução eletroquímica indireta de haletos insaturados utilizando metodologias não poluentes



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Arminda do Rosário Magalhães Pereira

Redução eletroquímica indireta de haletos insaturados utilizando metodologias não poluentes

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Técnicas de caracterização e análise química

Trabalho efetuado sob a orientação da

Professora Doutora Maria José Medeiros

Dezembro de 2011

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____

Agradecimentos

À Doutora Maria José Medeiros, minha orientadora, que ao longo deste percurso, sempre se mostrou disponível e atenta às minhas dúvidas e anseios. Pela sua amizade, boa disposição, apoio, pelas suas críticas construtivas e encorajadoras e motivação ao longo deste trabalho.

Às minhas amigas e amigos que sempre me motivaram e animaram durante este percurso.

À minha família por todo o ânimo e apoio prestado em todos os momentos.

A todos aqueles que direta ou indiretamente me influenciaram e ajudaram a melhorar o meu trabalho.

A todos o meu muito obrigado!...

Resumo

A ciclização radicalar constitui um dos métodos de eleição para a formação de sistemas cíclicos. A maioria destas reações de formação de ligação carbono-carbono é realizada pelo método de hidreto de tributilestanho e requer, geralmente, o uso de quantidades estequiométricas dos reagentes. Para além disso, problemas associados com a purificação do produto ciclizado, preço e toxicidade dos compostos de estanho têm estimulado o interesse na utilização de reagentes menos prejudiciais para o ambiente, bem como, no desenvolvimento de novos métodos.

As reações de ciclização radicalar por meio da eletrólise indireta, recorrendo a complexos de níquel como mediadores da transferência eletrónica, podem constituir uma “alternativa verde” ao método do hidreto de tributilestanho. Contudo, a maioria das reações investigadas por este método tem sido realizada em solventes orgânicos tóxicos como a dimetilformamida ou acetonitrilo. Deste modo, devido a preocupações ambientais, tem aumentado o interesse na procura de alternativas não poluentes para os solventes orgânicos para a realização dos processos eletrossintéticos.

Neste trabalho foi aplicada a metodologia acima referida na investigação da redução eletroquímica indireta de haletos insaturados pelo complexo de níquel (I) eletrogerado, $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$, em 1-propanol e em misturas de 1-propanol/água contendo sais de tetraalquilamónio como eletrólito suporte recorrendo às técnicas de voltametria cíclica e eletrólises a potencial constante.

Os resultados experimentais obtidos demonstraram que a ciclização radicalar dos haletos insaturados é catalisada pelo complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ eletrogerado e que a reação procede *via* clivagem de ligação carbono-bromo levando à formação de um radical intermediário que após ciclização na ligação insaturada C-C leva à formação dos tetrahidrofuranos substituídos.

Com base nos dados experimentais obtidos, e considerando dados publicados na literatura, é proposto um mecanismo de redução dos halogenetos insaturados estudados.

Abstract

Radical cyclisation is emerging as one of the leading methods for the construction of cyclic systems. Most of these reactions of carbon-carbon bond formation have been carried out by tributyltin hydride method and usually requires stoichiometric amounts of chemical reagents. Moreover, problems associated with product purification, price and toxicity have stimulated interest in the development of more user and environmentally friendly reagents.

A convenient “green alternative” to the tin hydride method to conduct radical reactions could be the indirect electrochemical cyclisation using nickel(II) complexes as electron transfer mediators. However, most of the reactions investigated by this method are performed in organic solvents such as dimethylformamide or acetonitrile which are toxic. Hence, due to environmental and health issues, the search for non-toxic fluid alternatives to such organic solvents for chemical synthesis would be highly desirable.

In this work we have applied the above methodology to the investigation of the indirect electrochemical reduction of unsaturated halides catalysed by the electrogenerated nickel (I) complex, $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$, in 1-propanol and 1-propanol/water mixtures containing tetraalkylammonium salts as supporting electrolyte using cyclic voltammetry and controlled-potential electrolysis.

The experimental results obtained showed that the radical cyclisation of unsaturated halides is catalysed by the electrogenerated $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ complex and that the reaction proceeds *via* cleavage of the carbon-bromine bond to form a radical intermediate that undergoes cyclisation on the unsaturated C-C bond to afford the substituted tetrahydrofurans.

On the basis of the experimental results obtained and taking into account previously published data, a reduction mechanism of unsaturated halides studied is proposed.

Índice

Resumo	v
Abstract	vii
Siglas e Abreviaturas	xiii
Índice de figuras	xv
Índice de tabelas	xix
1. Introdução Teórica.....	1
1.1. Lignanos e a sua importância biológica.....	1
1.2. Catálise eletroquímica em fase homogênea.....	2
1.2.1. Princípios gerais.....	2
1.2.2. Catálise redox.....	3
1.2.3. Catálise química.....	4
1.2.4. Distinção entre um processo de catálise redox e de catálise química	5
1.2.5. Fatores que afetam a catálise redox e catálise química.....	6
1.2.5.1. Potencial de redução do catalisador	6
1.2.5.2. Potencial de redução do substrato.....	7
1.2.5.3. Temperatura do sistema reacional.....	7
1.2.5.4. Efeitos estereoquímicos	8
1.3. Redução eletroquímica de haletos de alquila catalisada pelos complexos catiônicos $R,S,R,S\text{-}[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ e $R,R,S,S\text{-}[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$	8
2. Métodos Eletroquímicos.....	11
2.1. Voltametria cíclica.....	11
2.1.1. Princípios básicos	11
2.1.2. Forma dos voltamogramas cíclicos.....	12
2.1.3. Transferência eletrônica reversível.....	13
2.1.4. Transferência eletrônica irreversível.....	17
2.1.5. Transferência eletrônica <i>quase-reversível</i>	19
2.2. Reações químicas acopladas ao processo de transferência eletrônica.....	20
2.2.1. Mecanismo do tipo EC.....	20
2.2.2. Mecanismo do tipo ECE.....	24
2.2.3. Mecanismo catalítico do tipo EC`	26
2.2.3.1. Regime cinético de pseudo-primeira ordem	27

2.2.3.2. Regime cinético de “catálise completa”	31
2.2.3.3. Características do pico da onda pré-catalítica	32
2.2.3.4. Estequiometria da reação catalítica	33
2.3. Eletrólises exaustivas a potencial controlado	33
3. Métodos Cromatográficos	37
3.1. Cromatografia em fase gasosa	37
3.1.1. Instrumentação	37
3.1.1.1. Injetor	38
3.1.1.2. Colunas	38
3.1.1.3. Detetores	39
3.1.1.4. Registador	40
3.2. Aplicações da cromatografia em fase gasosa	40
3.2.1. Análise qualitativa	40
3.2.2. Análise quantitativa	40
3.3. Temperatura programada	41
4. Procedimento Experimental	43
4.1. Instrumentação	43
4.2. Células e elétrodos	45
4.3. Limpeza do material de vidro e elétrodos	47
4.4. Solvente	47
4.5. Reagentes	48
4.6. Procedimento geral	49
4.6.1. Voltametria cíclica	49
4.6.2. Eletrólises exaustivas a potencial constante	50
4.6.3. Análise dos produtos da eletrólise	50
4.6.4. Determinação do fator de resposta	51
5. Resultados Experimentais	53
5.1. Redução eletroquímica do bromoéter propargílico e dos bromoésteres	53
5.1.1. Redução direta dos haletos insaturados	54
5.2. Processo de redução eletroquímica do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$	58
5.3. Catálise eletroquímica homogénea	62
5.4. Eletrólises exaustivas a potencial constante do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de cada um dos haletos insaturados	69
6 Discussão dos Resultados	73

6.1. Redução direta dos haletos insaturados.....	73
6.2. Redução do complexo [Ni(tmc)]Br ₂	73
6.3. Redução eletroquímica indireta dos haletos insaturados.....	74
7. Conclusão.....	77
8. Referências Bibliográficas.....	79

Siglas e Abreviaturas

A	área do eléctrodo (cm^2)
α	coeficiente de transferência eletrónica
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$	tetrafluoroborato de tetrabutílamónio
C_0	concentração da espécie eletroativa à superfície do eléctrodo (mol cm^{-3})
C_o^∞	concentração da espécie eletroativa no seio da solução (mol cm^{-3})
CVR	carbono vítreo reticulado
D	coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
DMF	N,N'-Dimetilformamida
ΔH^\ddagger	variação da entalpia de ativação (J mol^{-1})
ΔS^\ddagger	variação de entropia de ativação ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
E_p^c	potencial de pico catódico (V)
E_p^a	potencial de pico anódico (V)
E^0	potencial formal da reação de eléctrodo (V)
$E_{1/2}$	potencial de meia onda (V)
$E_{p/2}$	potencial de pico para $I = \frac{1}{2} I_p^c$
ER	eléctrodo de referência
ES	eléctrodo secundário
ET	eléctrodo de trabalho
$[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$	brometo de tetraetilamónio
F	constante de faraday (C mol^{-1})
F_R	fator de resposta
γ	fator de excesso ($\gamma = [\text{RBr}]/[\text{Ni(II)}]$)
I	intensidade de corrente eléctrica (A)
I_p^c	intensidade de corrente de pico catódica (A)
I_p^a	intensidade de corrente de pico anódica (A)
I_c	intensidade de corrente eléctrica de pico catalítica (A)
I_d	intensidade de corrente eléctrica de pico catódico na ausência de substrato (A)
I_{pat}	intensidade de corrente eléctrica catalítica de patamar (A)
k	constante de velocidade
k_{cat}	constante de velocidade catalítica

k_a	constante de velocidade heterogénia de redução
k_c	constante de velocidade heterogénia de oxidação
k_m	coeficiente de transporte de massa da espécie eletroativa
λ	parâmetro cinético
n	número de eletrões envolvidos na reação de eletrodo
$[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$	Brometo de 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecaníquel (II)
q	carga elétrica (C)
R	constante dos gases ideais ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
t	tempo (s)
τ	tempo de separação entre $E_{1/2}$ e E_ψ
T	temperatura
TE	transferência eletrônica
ν	velocidade de varrimento de potencial (Vs^{-1})
V	volume da solução

Índice de figuras

Figura 1.1 - Síntese da samina e do análogo dimetoxi [11]. (pág. 2)

Figura 1.2 - Esquema de um processo catalítico de transferência eletrônica em fase homogênea, entre o catalisador (P/Q) e um substrato A. (pág. 3)

Figura 1.3 - Processo de redução de um substrato A, realizado diretamente e mediado por um catalisador redox. (pág. 4)

Figura 1.4 - Processo de redução de um substrato A, catalisado por complexos metálicos que atuam por um mecanismo de esfera de coordenação interna. (pág. 5)

Figura 1.5 - Diagrama esquemático de uma reação entre um complexo metálico e um haleto de alquila para os mecanismos TE e S_N2 [25]. (pág. 6)

Figura 1.6 - Diagrama da energia livre como função da coordenada da reação (teoria do estado de transição) [31]. (pág. 7)

Figura 2.1 - Varrimento linear cíclico de potencial [37]. (pág. 12)

Figura 2.2 - Perfis de concentração para a espécie eletroativa O para a reação traduzida pela equação (7) durante uma experiência de varrimento linear cíclico do potencial [37]. (pág. 14)

Figura 2.3 - Voltamograma cíclico para um processo reversível [37]. (pág. 14)

Figura 2.4 - Voltamograma cíclico para um processo totalmente irreversível [37]. (pág. 19)

Figura 2.5 - Representação gráfica de I_p em função de $v^{1/2}$, onde se observa a transição de um comportamento reversível para irreversível com o aumento de v [37]. (pág. 19)

Figura 2.6 - Curva teórica para o cálculo da constante de velocidade da reação química acoplada, num sistema EC. Variação da razão das intensidades de corrente de pico anódica e catódica em função de $\log k\tau$ [37]. (pág. 22)

Figura 2.7 - Curva teórica para o cálculo da constante de velocidade da reação química acoplada, num sistema EC. Variação do potencial de pico catódico em função de $\log \lambda$ [37]. (pág. 23)

Figura 2.8 - Traçado de $I_p^c/v^{1/2}$ em função de $\log v$ para um mecanismo ECE. Curva calculada para $k = 10 \text{ s}^{-1}$ [37]. (pág. 25)

Figura 2.9 - Voltamograma teórico correspondente ao mecanismo EC⁻, calculado para diferentes parâmetros cinéticos $\lambda_{\text{cat}2}$: a) 0,04; b) 0,4; c) 3,14 [37]. (pág. 28)

Figura 2.10 - Curva de trabalho que representa a variação da razão entre os valores da intensidade de corrente catalítica I_{cat} e o valor da intensidade de corrente de difusão I_p , com a raiz quadrada do parâmetro cinético λ_{cat1} , para um mecanismo cinético EC⁻ [40]. (pág. 30)

Figura 2.11 - Voltamogramas teóricos para um mecanismo catalítico EC⁻, calculados para $\log \gamma = 0,3$ para diferentes valores logarítmicos do parâmetro cinético λ_{cat2} ($\log \lambda_{cat2} = 5$ (a), 4 (b), 3 (c), 2 (d), 1 (e), 0 (f)) [37]. (pág. 32)

Figura 3.1 - Esquema de um cromatógrafo de fase gasosa [50]. (pág. 37)

Figura 4.1 - Potenciostato/galvanostato utilizado. (pág. 41)

Figura 4.2 - Célula utilizada na voltametria cíclica. (pág. 43)

Figura 4.3 - Célula utilizada nas eletrólises exaustivas. (pág. 44)

Figura 5.1 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéter propargílico **1a** em 1-propanol/0,10 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial: a) 20 mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s e d) 200 mV/s. (pág. 51)

Figura 5.2 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéster alílico **1b** em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial: a) 20 mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s, d) 200 mV/s e e) 400 mV/s. (pág. 52)

Figura 5.3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéster propargílico **1c** em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial: a) 20 mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s, d) 200 mV/s e e) 400 mV/s. (pág. 53)

Figura 5.4 - Variação de I_p^c com $v^{1/2}$ para uma solução: (A) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéter propargílico **1a** em 1-propanol/0,10 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo; (B) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéster alílico **1b** em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo; e (C) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéster propargílico **1c** em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo. (pág. 54)

Figura 5.5 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de complexo [Ni(tmc)]Br₂ em 1-propanol/0,10 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo e às velocidades de varrimento de potencial: a) 20 mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s, d) 200 mV/s e e) 400 mV/s. (pág. 56)

Figura 5.6 - Representação gráfica de I_p^c vs $v^{1/2}$ para uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ em 1-propanol/ $0,10$ mol dm^{-3} Et_4NBr num eletrodo de carbono vítreo. (pág. 57)

Figura 5.7 - Voltamogramas cíclicos obtidos num eletrodo de carbono vítreo para a redução de soluções em 1-propanol/ $0,10$ mol dm^{-3} Et_4NBr à velocidade de varrimento de potencial de 200 mV/s: a) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$; b) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $5,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de bromoéter **1a**; c) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $10,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de bromoéter **1a**; e d) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $16,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de bromoéter **1a**. (pág.59)

Figura 5.8 - Voltamogramas cíclicos obtidos num eletrodo de carbono vítreo para a redução de soluções em 1-propanol/ $0,20$ mol dm^{-3} Et_4NBr à velocidade de varrimento de potencial de 200 mV/s: a) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$; b) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $5,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de bromoéster **1b**; e c) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $10,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de bromoéster **1b**. (pág. 61)

Figura 5.9 - Voltamogramas cíclicos obtidos num eletrodo de carbono vítreo para a redução de soluções em 1-propanol/ $0,20$ mol dm^{-3} Et_4NBr à velocidade de varrimento de potencial de 100 mV/s: a) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$; b) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $5,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de bromoéster **1c**; e c) $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $10,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de bromoéster **1c**. (pág. 63)

Figura 5.10 - Representação gráfica de I_c/I_d em função de $[\text{RBr}]^{1/2}$ para soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e diferentes concentrações de bromoéter **1a** em 1-propanol/ $0,10$ mol dm^{-3} Et_4NBr . (pág. 65)

Figura 5.11 - Representação gráfica de I_c/I_d em função de $[\text{RBr}]^{1/2}$ para soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e diferentes concentrações de bromoéster **1b** em 1-propanol/ $0,20$ mol dm^{-3} Et_4NBr . (pág. 65)

Figura 5.12 - Representação gráfica de I_c/I_d em função de $[\text{RBr}]^{1/2}$ para soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e diferentes concentrações de bromoéster **1c** em 1-propanol/ $0,20$ mol dm^{-3} Et_4NBr . (pág. 66)

Figura 5.13 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,88 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de $1,88 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de bromoéter propargílico **1a**, à velocidade de varrimento de 100 mVs $^{-1}$ onde: a) voltamograma cíclico obtido após a eletrólise e b) voltamograma cíclico obtido antes da eletrólise num eletrodo de carbono vítreo ($A = 0,071$ cm 2). (pág. 67)

Figura 5.14 - Gráfico da intensidade de corrente elétrica em função da carga que passou durante a eletrólise de $1,88 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de $1,88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter **1a** em 1-propanol contendo $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ Et_4NBr . (pág. 68)

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Critérios de diagnóstico para um processo de transferência eletrônica reversível. (pág. 16)

Tabela 2.2 - Critérios de diagnóstico para um processo de transferência eletrônica totalmente irreversível a 25°C. (pág. 18)

Tabela 2.3 - Critérios de diagnóstico para um processo de transferência eletrônica *quase-reversível*. (pág. 20)

Tabela 2.4 - Critérios de diagnóstico para um mecanismo EC [37]. (pág. 24)

Tabela 2.5 - Critérios de diagnóstico para um mecanismo ECE [37]. (pág. 25)

Tabela 2.6 - Critérios de diagnóstico para um mecanismo catalítico do tipo EC⁻. (pág. 30)

Tabela 5.1 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução de $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéter propargílico **1a** em 1-propanol/0,10 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo. (pág. 51)

Tabela 5.2 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéster alílico **1b** em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo. (pág. 52)

Tabela 5.3 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéster propargílico **1c** em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo. (pág. 53)

Tabela 5.4 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de complexo [Ni(tmc)]Br₂ em 1-propanol/0,10 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo. (pág. 56)

Tabela 5.5 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ do complexo [Ni(tmc)]Br₂ na presença de diferentes concentrações do bromoéter propargílico **1a** em 1-propanol/0,10 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo. (pág. 60)

Tabela 5.6 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ do complexo [Ni(tmc)]Br₂ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1b** em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr num eletrodo de carbono vítreo. (pág. 62)

Tabela 5.7 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1c** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ Et_4NBr num eletrodo de carbono vítreo. (pág. 63)

Tabela 5.8 – Resultados das eletrólises exaustivas a potencial controlado para a redução catalítica dos haletos insaturados **1** pelo complexo de $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ eletrogerado num eletrodo de carbono vítreo reticulado em 1-propanol contendo $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de Et_4NBr . (pág. 68)

1 Introdução Teórica

1.1. Lignanos e a sua importância biológica

Os lignanos constituem um vasto grupo de metabolitos secundários sintetizados por muitas plantas. Estes compostos são usualmente formados a partir de duas unidades de fenilpropanoides e manifestam uma grande variedade de atividade biológica [1].

O recente isolamento de lignanos de animais levou à conclusão que estes compostos podem constituir exemplos de um novo tipo de hormona controladora do crescimento celular [2].

A grande diversidade de tipos de estruturas que os lignanos podem apresentar, constitui atualmente um desafio para os químicos orgânicos, tendo sido publicados vários procedimentos da síntese dos mesmos.

Dentro da grande variedade de lignanos que existem, o sub-grupo dos furofurano lignanos tem merecido especial atenção, isto porque, os furofurano lignanos apresentam um vasto leque de atividade biológica, nomeadamente, atividade antitumoral, antifúngica [3], anti-reumática, analgésica, diurética, assim como, também podem inibir fortemente a replicação do vírus da imunodeficiência humana (HIV) [4,5]. Contudo, a síntese destes compostos coloca problemas de estereoseletividade muitas vezes difíceis de solucionar.

A ciclização radicalar continua a ser a principal metodologia para a criação de novas ligações carbono-carbono que está bem documentada na literatura [6,7].

A maioria das ciclizações radiculares em química de heterocíclicos são realizadas através da utilização do hidreto de tributilestano (Bu_3SnH) [4]. Este método foi utilizado na síntese de furofurano lignanos, tais como, paulownina [8], isogmelinol [8], samina [9] e sesamina [10], sendo este último um constituinte do óleo de sésamo [3].

O esquema reacional da síntese da samina [11] é apresentado na figura 1.1.

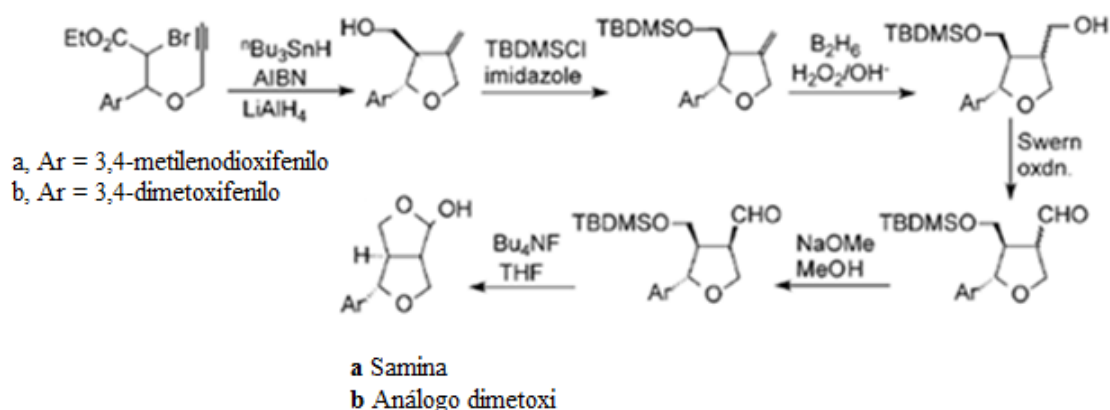


Figura 1.1 - Síntese da samina e do análogo dimetoxi [11].

Apesar das reações de ciclização radicalar que recorrem ao método do hidreto de tributilestano conduzirem a resultados satisfatórios, estão-lhe associadas algumas desvantagens, tais como, possuir um preço elevado, toxicidade dos reagentes de estanho utilizados e originar subprodutos difíceis de eliminar. Geralmente, este método requer o uso de quantidades estequiométricas de reagentes.

Devido a estes problemas, como uma “alternativa verde” ao método convencional do hidreto de estanho poderá ser o método eletroquímico, que leva à formação de produtos naturais policíclicos utilizando a ciclização radicalar como passo determinante [12]. Este método consiste na formação da ligação carbono-carbono através da eletrólise indireta recorrendo aos complexos de níquel(II) como mediadores da transferência eletrónica [13].

1.2. Catálise eletroquímica em fase homogénea

1.2.1. Princípios gerais

Num processo eletroquímico, quando um determinado substrato se encontra em solução, o respetivo processo de transferência eletrónica pode ocorrer de forma direta entre o substrato e a superfície do eletrodo ou através de espécies eletroativas (catalisador), atuando como mediadores de transferência eletrónica (figura 1.2).

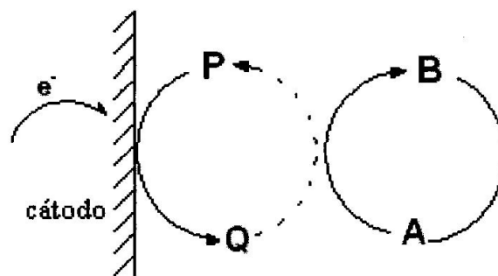


Figura 1.2 - Esquema de um processo catalítico de transferência eletrônica em fase homogênea, entre o catalisador (P/Q) e um substrato A.

A catálise eletroquímica pode ser efetuada em fase homogênea, onde o mediador e o substrato se encontram dissolvidos em solução, ou em fase heterogênea, onde o catalisador se encontra imobilizado num determinado suporte [14].

Neste trabalho apenas será referida a catálise em fase homogênea, onde o processo eletrônico de redução ou oxidação do substrato é mediado por um complexo metálico (catalisador homogêneo). Estes catalisadores podem ser classificados em dois tipos, conforme o tipo de mecanismo de ação catalítica: catalisadores redox e catalisadores químicos [14,15].

1.2.2. Catálise redox

Num mecanismo de catálise redox, o complexo metálico reage com o substrato sem que ocorra alteração na sua esfera de coordenação. A transferência eletrônica entre a espécie catalisadora e o substrato ocorre mediante um mecanismo de esfera de coordenação externa, onde não há formação de uma espécie intermediária [16] (figura 1.3).

Neste mecanismo o catalisador funciona como um mediador, limitando-se a transferir elétrons do eletrodo para o substrato ou vice-versa.

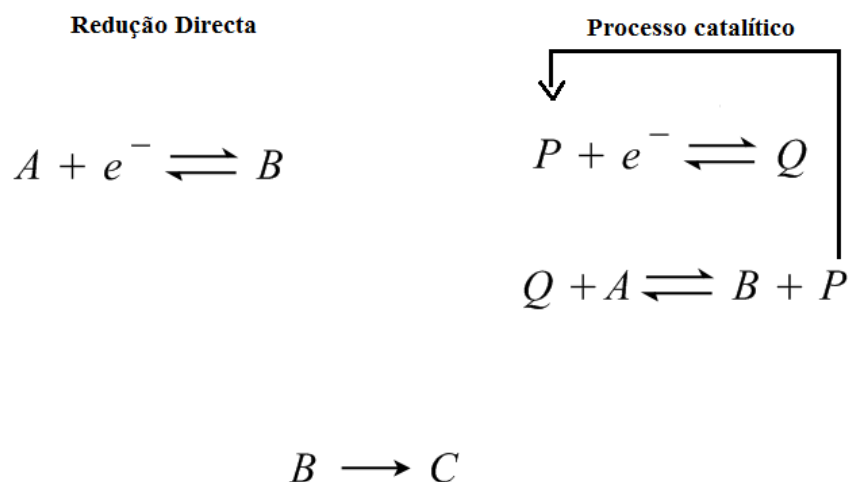


Figura 1.3 - Processo de redução de um substrato A, realizado diretamente e mediado por um catalisador redox P/Q.

Neste processo catalítico, o catalisador é regenerado rapidamente permitindo a obtenção de uma corrente elétrica elevada a potenciais menos negativos, em relação ao potencial a que ocorre a redução eletroquímica direta do substrato ou a potenciais menos positivos, como é o caso da oxidação.

1.2.3. Catálise química

Quando estamos em presença de um mecanismo de catálise química, a transferência eletrónica entre o substrato e o complexo dá-se por um mecanismo de esfera de coordenação interna, formando uma espécie intermediária entre o catalisador e o substrato [17].

O catalisador neste tipo de mecanismo tem a função de se ligar e posteriormente ativar o substrato na primeira esfera de coordenação, resultando no aumento da velocidade de transferência eletrónica com o eléctrodo. Para que o complexo metálico atue como catalisador é necessário que a sua esfera de coordenação não se encontre totalmente saturada ou que contenha ligandos lábeis, que possibilitem a entrada do substrato na camada de coordenação, formando o complexo intermediário PA ou QA (figura 1.4).

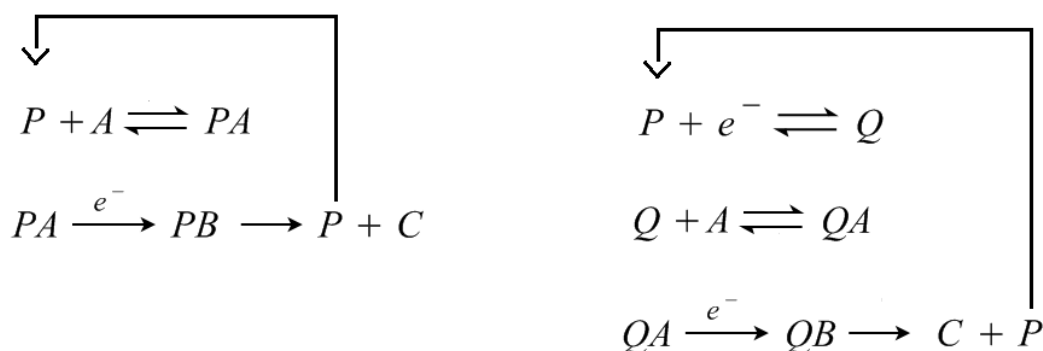


Figura 1.4 - Processo de redução de um substrato A, catalisado por complexos metálicos P que atuam por um mecanismo de esfera de coordenação interna.

1.2.4. Distinção entre um processo de catálise redox e de catálise química

Uma reação que ocorra segundo um mecanismo redox, a eficiência catalítica está relacionada com o valor da constante de velocidade catalítica, k_{cat} , e esta, por sua vez, está relacionada com a diferença entre o potencial padrão do par catalisador redox PQ, E_{PQ}^0 [18,19], e o respetivo potencial padrão da redução direta do substrato, E_{AC}^0 [19].

Pode prever-se que, à medida que o valor de E_{PQ}^0 se torna menos negativo, o valor da constante de velocidade de transferência eletrónica homogénea entre o catalisador e o substrato diminui, para o caso da redução do substrato. Assim, quando se utilizam diferentes catalisadores redox na redução de um determinado substrato (redução de haletos alifáticos [20-22] e aromáticos [23,24]), é possível determinar os valores das constantes de velocidade catalíticas, k_{cat} e relacioná-las com os diferentes potenciais de redução dos catalisadores. Quando os valores de $\log k_{\text{cat}}$ apresentam uma variação linear com E_{PQ}^0 , pode concluir-se que a reação catalítica ocorre segundo um mecanismo de esfera de coordenação externa.

A confirmação de um mecanismo de catálise química é mais difícil de se obter, sendo necessário efetuar a caracterização da espécie intermediária formada entre a forma ativa do catalisador e o substrato. No entanto, esta caracterização só é possível se a espécie intermediária tiver um tempo de semivida elevado, o que limita a eficiência do processo catalítico.

1.2.5. Fatores que afetam a catálise redox e catálise química

O mecanismo pelo qual ocorre a reação entre o catalisador e o substrato vai depender de um conjunto de fatores mais ou menos complexos. Serão apresentados alguns fatores que determinam a ocorrência de um mecanismo de catálise redox ou de catálise química.

Na figura 1.5 encontra-se o diagrama esquematizado para a reação entre um complexo metálico e um haleto de alquilo, segundo um mecanismo de catálise química do tipo S_N2 e um mecanismo de catálise redox onde ocorre uma transferência eletrônica simples, TE.

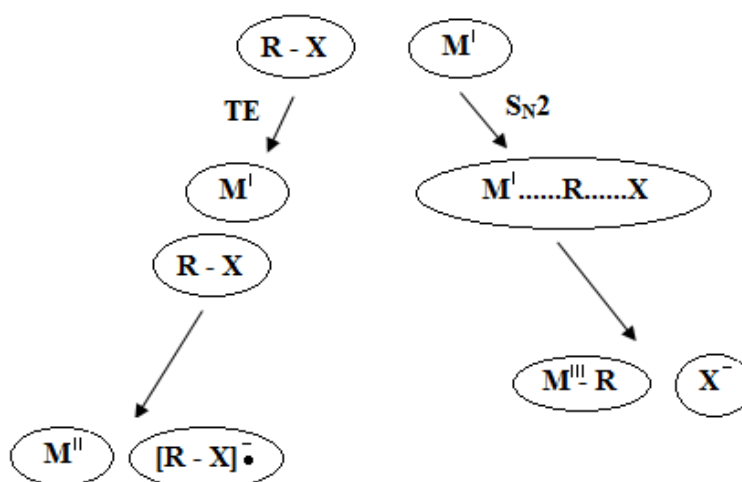


Figura 1.5 - Diagrama esquemático de uma reação entre um complexo metálico e um haleto de alquilo para os mecanismos TE e S_N2 [25].

1.2.5.1. Potencial de redução do catalisador

No caso de uma reação que ocorre segundo um mecanismo de transferência eletrônica simples (TE), a sua velocidade vai depender da diferença entre o potencial de redução do catalisador e o potencial de redução do substrato. Assim, na reação entre um determinado substrato e vários catalisadores com diferentes potenciais de redução, verifica-se uma relação linear entre os valores do logaritmo da constante de velocidade da reação e o potencial de redução do catalisador.

Contudo, para um mecanismo de catálise química, verifica-se que os catalisadores que apresentam potenciais de redução mais negativos, nem sempre são aqueles que levam a valores mais elevados da constante de velocidade para a reação com um determinado substrato [26-28].

1.2.5.2. Potencial de redução do substrato

No estudo da redução de haletos de alquilo utilizando como mediador o radical aniônico do antraceno [29] e complexos de cobalto (II) [30], demonstrou-se que à medida que aumenta a facilidade de redução do substrato (haletos de alquilo), a possibilidade da reação ocorrer por um mecanismo S_N2 diminui e passa a ser favorecido o mecanismo TE.

1.2.5.3. Temperatura do sistema reacional

A velocidade de uma reação catalítica depende da energia de ativação do estado de transição de acordo com a teoria de Arrhenius [31], que está relacionada com a variação da energia livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger), de acordo com a figura 1.6.

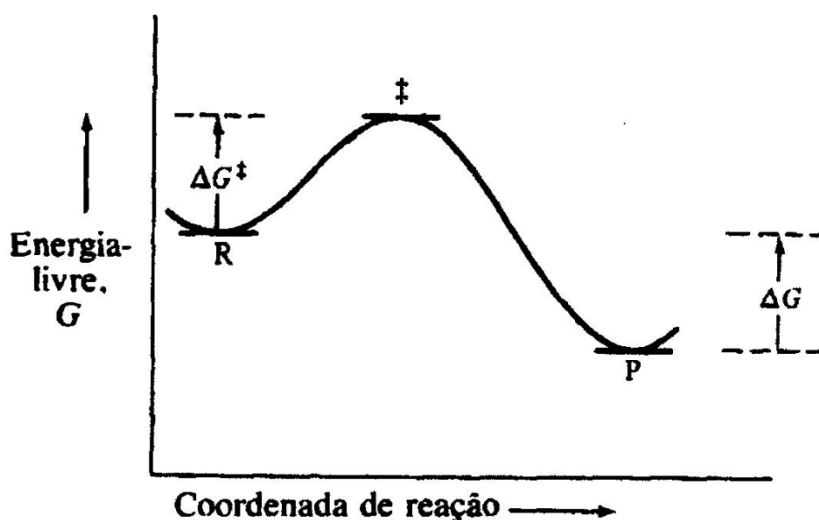


Figura 1.6 - Diagrama da energia livre como função da coordenada da reação (teoria do estado de transição) [31].

A variação da energia livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger) vai depender da variação da entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e da variação da entropia de ativação (ΔS^\ddagger).

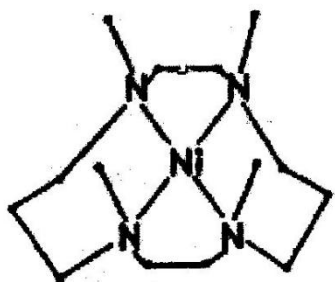
Numa reação de transferência eletrônica simples (TE) entre um catalisador e um haleto de alquilo, verifica-se que a entropia de ativação (ΔS^\ddagger) é praticamente nula [32,33], tornando-se dominante a entalpia de ativação (ΔH^\ddagger). Para um mecanismo do tipo S_N2 verifica-se que a entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) é inferior em relação à entalpia de ativação do mecanismo de transferência eletrônica, contudo, a entropia de ativação (ΔS^\ddagger) apresenta um valor negativo. Neste tipo de reações a temperatura pode ser um fator importante, isto é, alterações significativas da temperatura pode influenciar o tipo de mecanismo a seguir pela reação. Assim, um balanço entrópico/entálpico mostra que a temperaturas baixas poderá ser favorecido um mecanismo S_N2 e, a temperaturas elevadas, poderá ser favorecido um mecanismo de transferência eletrônica (TE).

1.2.5.4. Efeitos estereoquímicos

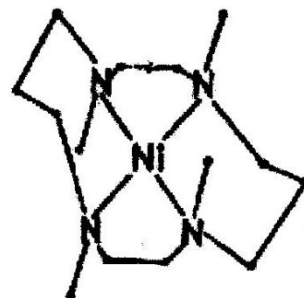
A ocorrência de um mecanismo do tipo S_N2 na reação entre o catalisador e o substrato pode ser completamente inviabilizada devido à existência de impedimentos estereoquímicos. Os impedimentos podem ser por parte do haleto de alquilo, onde o átomo de carbono está impossibilitado de se ligar ao catalisador devido à presença de grupos volumosos, ou devido ao próprio catalisador, estando o centro metálico impossibilitado de formar ligações por razões idênticas. Assim, se o substrato ou o catalisador apresentam grandes impedimentos estereoquímicos que dificultem a ligação carbono-metal, o mecanismo de simples transferência eletrônica (TE) será favorecido em relação ao mecanismo do tipo S_N2 [32].

1.3. Redução eletroquímica de haletos de alquilo catalisada pelos complexos catiónicos R,S,R,S -[Ni(tmc)]⁺ e R,R,S,S -[Ni(tmc)]⁺

Serão analisados os estudos efetuados com os complexos macrocíclicos (1*R*, 4*S*, 8*R*, 11*S*)-(1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazociclotetradecano)níquel(I) (1) e (1*R*, 4*R*, 8*S*, 11*S*)-(1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazociclotetradecano)níquel(I) (2), com abreviaturas R,S,R,S -[Ni(tmc)]⁺ e R,R,S,S -[Ni(tmc)]⁺, respetivamente, que em meio aquoso alcalino, reagem com haletos de alquilo, formando uma série de complexos organoníquel [34-36].

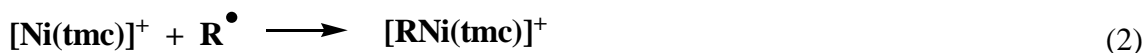
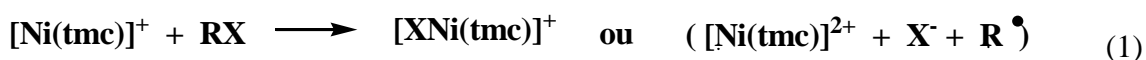


(1)

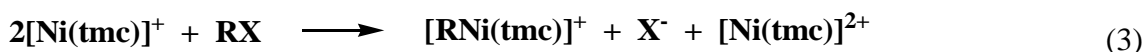


(2)

Nesses estudos obtiveram-se dados cinéticos relativos a um grande número de haletos de alquilo. As tendências para as constantes de velocidade estão de acordo com a ordem decrescente de estabilidade dos radicais, sendo a seguinte: benzilo > alilo > secundário > primário > metilo > ciclopropilo e RI > RBr > RCl. Estas tendências sugerem a formação de um radical livre R[•], por intermédio de um processo bimolecular entre RX e [Ni(tmc)]⁺ (equação (1)).



De acordo com as equações (1) e (2), verifica-se que a estequiometria da reação é de 2:1 (equação (3)).



Outra forma que permite comprovar o envolvimento de radicais livres é através da ciclização do radical produzido a partir do 6-bromo-1-hexeno. Dados experimentais revelam uma competição entre a ciclização do radical livre e a sua captura pelo [Ni(tmc)]⁺ [34-36].

Os complexos organoníquel, [RNi(tmc)]⁺, hidrolisam-se lentamente através de um processo unimolecular, para dar origem a hidrocarbonetos e complexo de níquel(II), de acordo com a equação (4).



A confirmação deste tipo de mecanismo é obtida através dos produtos obtidos (hidrocarbonetos saturados).

2 Métodos Eletroquímicos

2.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica utilizada em estudos cinéticos e mecanísticos preliminares de um determinado sistema com espécies eletroativas [37]. Quando se inicia o estudo de um sistema desconhecido é uma técnica a escolher, uma vez que, através desta técnica podem ser obtidos os potenciais a que os processos ocorrem à superfície, bem como detetar a ocorrência de reações químicas acopladas e identificar interferências como é o caso do fenómeno de adsorção [37].

Com esta técnica podemos escolher as melhores condições experimentais a serem utilizadas posteriormente noutros métodos, uma vez que, é possível fazer variar um vasto conjunto de parâmetros, como por exemplo, o tipo de eléctrodo de referência e de trabalho, o tipo de eletrólito de suporte bem como o valor da sua concentração, o tipo de solvente, a velocidade de varrimento de potencial e a temperatura [37-39].

2.1.1. Princípios básicos

Neste tipo de técnica é aplicado um varrimento linear cíclico de potencial (figura 2.1), a um eléctrodo estacionário (eléctrodo de trabalho), que pode ser um eléctrodo sólido, através de um potenciostato que controla o potencial do eléctrodo de trabalho em relação a um eléctrodo de referência e a intensidade de corrente resultante entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo secundário é registada em função do potencial aplicado num registador ou num osciloscópio.

A figura 2.1 apresenta o varrimento linear cíclico de potencial em função do tempo.

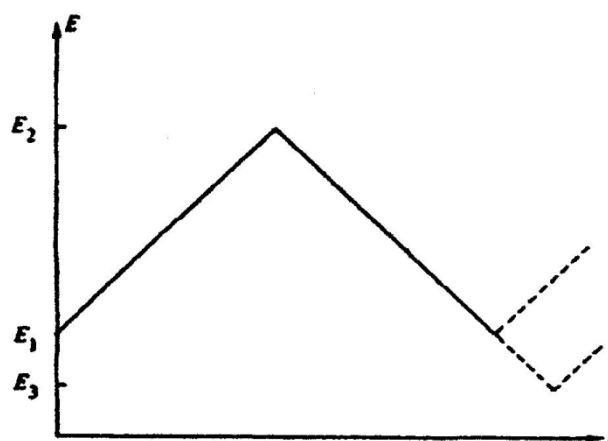


Figura 2.1 - Varrimento linear cíclico de potencial [37].

O potencial, em cada instante de tempo durante o varrimento catódico ou anódico, é expresso por:

$$E = E_1 \pm vt \quad (5)$$

onde v corresponde à velocidade de varrimento de potencial, E_1 é o potencial inicial, E o potencial no tempo t e \pm o varrimento do potencial anódico (+) ou catódico (-).

A variação do potencial é feita entre um valor inicial de potencial, E_1 , ao qual não ocorre reação, e um valor final, E_2 , onde se dá uma inversão do varrimento, normalmente até ao valor de potencial inicial. Podem ser feitos varrimentos sucessivos e em diferentes tempos, isto é, a diferentes velocidades de varrimento de potencial, v .

As velocidades de varrimento de potencial utilizadas podem variar entre alguns mVs^{-1} a algumas centenas de Vs^{-1} , dependendo do tipo de sistema em estudo.

2.1.2. Forma dos voltamogramas cíclicos

A resposta obtida através desta técnica é denominada por voltamograma cíclico. Trata-se como já foi referido, do registo da intensidade de corrente elétrica que passa entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo secundário em função do potencial aplicado. O valor da intensidade de corrente obtida num processo de transferência eletrónica heterogénea depende dos seguintes fatores:

- ✿ do transporte de massa da espécie eletroativa do interior da solução para a superfície do eletrodo de trabalho;
- ✿ da velocidade da reação de transferência eletrônica;
- ✿ da existência de reações químicas acopladas ao processo de transferência eletrônica.

No que se refere ao processo de eletrodo de um sistema, este pode ser controlado pela velocidade de transporte de massa (normalmente a difusão da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo), ou pela velocidade de transferência de carga entre o eletrodo e a espécie eletroativa ou por ambas. O tipo de resposta obtida (forma do voltamograma) vai depender do caso em estudo.

2.1.3. Transferência eletrônica reversível

Quando o valor da intensidade de corrente elétrica depende da velocidade de transporte de massa (normalmente a difusão) da espécie eletroativa para a vizinhança do eletrodo de trabalho, o sistema é designado por um sistema reversível.

Uma reação de transferência eletrônica reversível é representada por:



Supondo que a solução inicialmente só contém a espécie O e que é efetuado o varrimento de potencial no sentido catódico. Observa-se que ocorre o aumento da intensidade de corrente de pico catódica devido à redução da espécie O a R e, como consequência, a sua concentração junto ao eletrodo vai diminuir em relação ao seu valor no seio da solução, de modo a satisfazer a equação de Nernst.

Estabelece-se assim, um gradiente de concentração e, por conseguinte, inicialmente a intensidade de corrente catódica aumenta com o tempo devido à variação do potencial aplicado.

Quando a concentração da espécie O à superfície do eletrodo atinge o valor zero, o gradiente de concentração de O na camada de difusão diminui, devido ao efeito de relaxação. Portanto, a partir deste instante, verifica-se uma diminuição da intensidade de corrente devido à diminuição da concentração da espécie O na camada de difusão, sendo esta, a razão pela qual se forma o pico. Os perfis de concentração para a espécie eletroativa O em função da distância ao eletrodo, x, estão representados na figura 2.2.

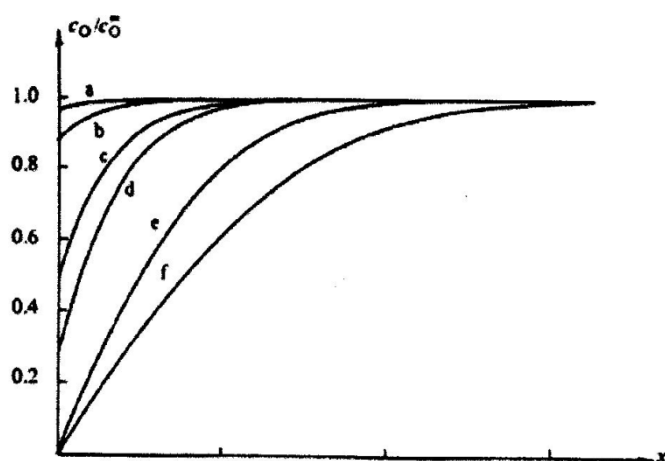


Figura 2.2 - Perfis de concentração para a espécie eletroativa O para a reação traduzida pela equação (6) durante uma experiência de varrimento linear cíclico do potencial [37].

Por sua vez, quando o varrimento de potencial é efetuado no sentido contrário, ocorre a oxidação de R a O, produzindo assim uma corrente anódica com a forma de um pico, mas no sentido oposto.

O voltamograma cíclico obtido tem forma apresentada na figura 2.3:

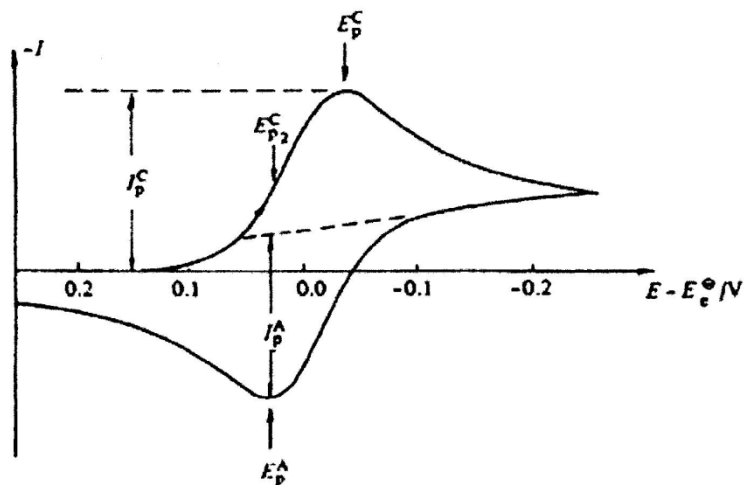


Figura 2.3 - Voltamograma cíclico para um processo reversível [37].

onde E_p^c corresponde ao potencial de pico catódico, E_p^a corresponde ao potencial de pico anódico e I_p^c diz respeito à intensidade de corrente de pico catódica e I_p^a corresponde à intensidade de corrente de pico anódica.

Como não ocorrem reações químicas acopladas ao processo e a velocidade de transferência de carga é elevada, então a única forma de determinar o fluxo de massa da espécie eletroativa à superfície do eletrodo é o transporte de massa da espécie eletroativa O, que é descrito pelas leis de Fick [37]. A concentração da espécie eletroativa à superfície do eletrodo é controlada pelo potencial de eletrodo de acordo com a equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{O(0,t)}}{C_{R(0,t)}} \quad (7)$$

onde, $C_{O(0,t)}$ corresponde à concentração da espécie O no instante t junto à superfície do eletrodo, $C_{R(0,t)}$ é a concentração da espécie R no instante t junto à superfície do eletrodo e E^0 é o potencial formal da reação de eletrodo.

Considerando a equação (5), a equação (7) pode ser descrita da seguinte forma:

$$E_1 - vt = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{O(0,t)}}{C_{R(0,t)}} \quad (8)$$

Verifica-se que a razão das concentrações das duas espécies à superfície do eletrodo é dada em função do tempo. Randles e Sevcik [37] obtiveram, pela resolução das leis acima referidas com as condições fronteira apropriadas, uma expressão para a intensidade de corrente de pico, a 25°C, dada por:

$$I_p = -2,69 \times 10^5 n^{3/2} A C_0^\infty D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (9)$$

onde I_p é a intensidade de corrente de pico em amperes, n é o número de eletrões envolvidos no processo, A é a área do eletrodo em cm^2 , D_0 é o coeficiente de difusão da espécie O em cm^2s^{-1} , C_0^∞ é a concentração de O no seio da solução em mol cm^{-3} , e v é a velocidade de varrimento de potencial em V s^{-1} .

Por vezes torna-se útil medir o potencial a meia altura do pico, $E_{p/2}$, em vez do potencial de pico, E_p , dado que este último apresenta menor precisão devido ao arredondamento do pico. O potencial a meia altura do pico pode exprimir-se por:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + \frac{0,028}{n} V \quad (10)$$

onde $E_{1/2}$ representa o potencial de meia onda.

O potencial de pico está relacionado com $E_{p/2}$ pela equação (11), a qual dá a forma do pico.

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{0,059}{n} V \quad (11)$$

Assim, $E_{1/2}$ está localizado no intervalo de potencial entre o valor de E_p e de $E_{p/2}$.

Num processo eletroquímico reversível, o potencial de pico é independente da velocidade de varrimento de potencial e segundo a equação de Randles e Sevcik (equação (9)) a intensidade de corrente varia linearmente com $v^{1/2}$.

Para se verificar se um dado processo de transferência eletrónica é reversível devem observar-se as condições, a 25°C, apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Critérios de diagnóstico para um processo de transferência eletrónica reversível.

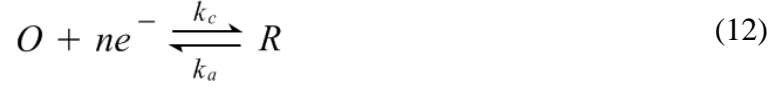
1. $\Delta E_p = |E_p^a - E_p^c| = 0,059/n V$
 2. $|E_p - E_{p/2}| = 0,059/n V$
 3. $|I_p^a/I_p^c| = 1$
 4. $|I_p| \propto v^{1/2}$
 5. E_p é independente de v
 6. A potenciais mais negativos que E_p , I^2 é diretamente proporcional a t
-

2.1.4. Transferência eletrónica irreversível

Quando a velocidade de transferência eletrónica é baixa comparada com a velocidade de transporte de massa da espécie eletroativa, deixa-se de verificar o equilíbrio de Nernst à superfície do eletrodo.

A reversibilidade de um processo de transferência de carga vai depender da sua constante de velocidade e da velocidade de varrimento de potencial.

Este processo pode ser representada por:



em que k_c e k_a são as constantes de velocidade heterogénea para a redução e a oxidação, respetivamente. Estas constantes definem-se por:

$$k_c = k^\theta \exp \left[-\alpha \frac{n_a F}{RT} (E - E^\theta) \right] \quad (13)$$

$$k_a = k^\theta \exp \left[(1 - \alpha) \frac{n_a F}{RT} (E - E^\theta) \right] \quad (14)$$

onde k^θ é a constante de velocidade heterogénea ao potencial padrão E^θ , α e $(1-\alpha)$ são os coeficientes de transferência para os processos de redução e oxidação, respetivamente, n_a é o número de eletrões envolvidos até, e incluindo, o passo determinante da velocidade.

Assim, verifica-se que a velocidade de transferência eletrónica para a redução aumenta quando o potencial se desloca no sentido catódico, dando-se o inverso para a oxidação.

À medida que a velocidade de varrimento de potencial aumenta, a velocidade de transporte de massa também aumenta tornando-se comparável à velocidade de transferência eletrónica. Assim, a velocidade de transferência de carga deixa de ser suficientemente rápida para que o equilíbrio seja estabelecido a cada potencial, deixando de ser aplicável a equação de Nernst. Sendo assim, as características do voltamograma vão depender da cinética heterogénea e para valores de k^θ baixos, a cinética heterogénea é importante. Contudo, quando os valores de k^θ são elevados, só é observada a irreversibilidade do processo a velocidades de varrimento de potencial muito elevadas.

Se o valor de k_c for muito superior ao de k_a e o valor de k^0 for baixo, podemos dizer que o processo é totalmente irreversível. Este processo pode ser então representado por:



Neste caso, a intensidade de corrente a 25°C é dada pela seguinte equação:

$$I_p = (-2,99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} C_0^\infty D_0^{1/2} v^{1/2} A \quad (16)$$

Um sistema irreversível deve obedecer, a 25°C, às condições que são apresentadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Critérios de diagnóstico para um processo de transferência eletrónica totalmente irreversível a 25°C.

1. Não existe corrente inversa no varrimento inverso
 2. $|I_p|$ é proporcional a $v^{1/2}$
 3. E_p desloca-se na direção catódica $30/\alpha n$ mV para um aumento de 10 vezes em v
 4. $|E_p - E_{p/2}| = 48/\alpha n_a$ mV
-

Na figura 2.4 é apresentado um voltamograma cíclico para um sistema totalmente irreversível:

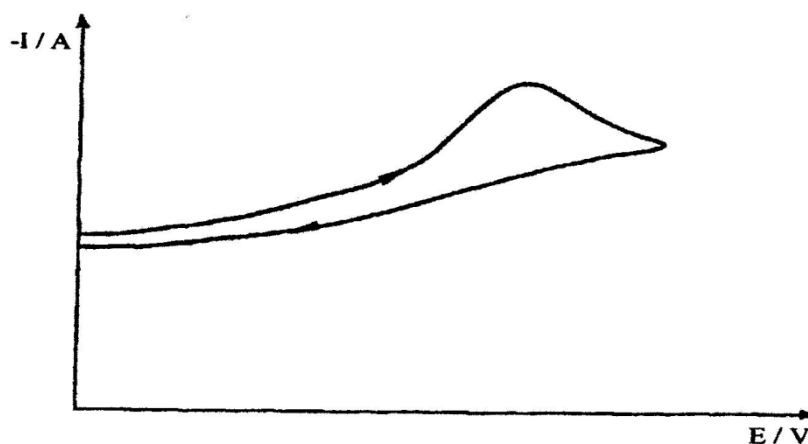


Figura 2.4 - Voltamograma cíclico para um processo totalmente irreversível [37].

2.1.5. Transferência eletrónica *quase-reversível*

Em certos casos, um processo é reversível a velocidades de varrimento de potencial baixas e torna-se irreversível a velocidades de varrimento de potencial elevadas, passando por uma região de valores intermédios, onde a velocidade de transferência de carga é da mesma ordem de grandeza da velocidade de transporte de massa da espécie eletroativa. O sistema apresenta, portanto, um controlo misto e é considerado eletroquimicamente como *quase-reversível*.

A transição do comportamento reversível para o *quase-reversível* e finalmente para o irreversível pode ser observada através do gráfico de I_p em função de $v^{1/2}$, como mostra a figura 2.5.

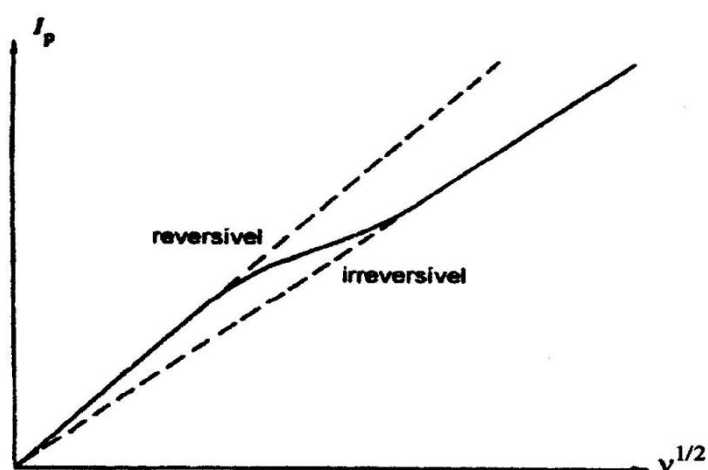


Figura 2.5 - Representação gráfica de I_p em função de $v^{1/2}$, onde se observa a transição de um comportamento reversível para irreversível com o aumento de v [37].

Quando um sistema é *quase-reversível*, este deve obedecer aos critérios apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Critérios de diagnóstico para um processo de transferência eletrônica *quase-reversível*.

1. $|I_p|$ aumenta com $v^{1/2}$ mas não é proporcional a $v^{1/2}$
2. $|I_p^a/I_p^c| = 1$ no caso de $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$
3. $|E_p^c - E_p^a|$ é maior que $59/n$ mV e aumenta à medida que v aumenta
4. E_p^c desloca-se negativamente com o aumento de v

2.2. Reações químicas acopladas ao processo de transferência eletrônica

A voltametria cíclica é uma técnica de extrema importância no estudo de reações químicas acopladas ao processo de transferência eletrônica num sistema eletroquímico. Para classificar estes processos utilizam-se letras que estão relacionadas com a natureza do passo envolvido. Assim, E corresponde à transferência eletrônica à superfície do eletrodo e C representa uma reação química homogênea.

Seguidamente serão abordados os mecanismos do tipo EC, ECE e catalítico EC⁺ [37-39], por serem os mais importantes para o trabalho desenvolvido.

2.2.1. Mecanismo do tipo EC

Um processo de transferência eletrônica seguido de uma reação química é designado por mecanismo EC.

Apesar da transferência eletrônica, assim como, a reação química possam ser de vários tipos [37], unicamente se referirá o caso em que a transferência eletrônica é reversível seguida de reação química irreversível.

O processo EC pode ser descrita pelas equações (17) e (18):





onde, o produto da reação de transferência de carga, R, reage para produzir uma espécie Y que é eletroquimicamente inativa aos potenciais a que ocorre a redução da espécie O.

Podemos verificar que neste tipo de mecanismo, quando a constante de velocidade k da reação química tem um valor elevado e a velocidade de varrimento de potencial utilizada é relativamente baixa, no varrimento de potencial no sentido inverso, a intensidade de corrente de onda anódica é obrigatoriamente inferior à intensidade de corrente de onda catódica, uma vez que a espécie R é transformada em Y.

Por outro lado, quando a constante de velocidade, k , é muito superior à velocidade de varrimento de potencial, a onda anódica não se observa, uma vez que toda a espécie R se converte em Y.

Quando o valor de k é pequeno relativamente à velocidade de varrimento de potencial, a forma do voltamograma é semelhante à obtida na presença de um mecanismo de transferência eletrónica simples. Em todas estas reações é possível obter dados cinéticos, analisando o efeito da velocidade de varrimento de potencial nos valores de E_p e de $|I_p^a/I_p^c|$.

Deste modo, a constante de velocidade para a reação química, num sistema EC, pode ser obtida comparando as razões $|I_p^a/I_p^c|$ com a curva teórica descrita por Nicholson e Shain [40], sendo esta razão traçada em função de $\log k\tau$, onde τ é o tempo, em segundos, requerido para varrer o potencial de $E_{1/2}$ até ao potencial de inversão, E_λ .

Podemos obter o valor de potencial de meia onda, $E_{1/2}$, quando a velocidade de varrimento de potencial é elevada relativamente a k , pois nestas condições verifica-se reversibilidade eletroquímica e $E_{1/2} = (E_p^c + E_p^a)/2$.

A figura 2.6 apresenta a curva teórica para o caso considerado.

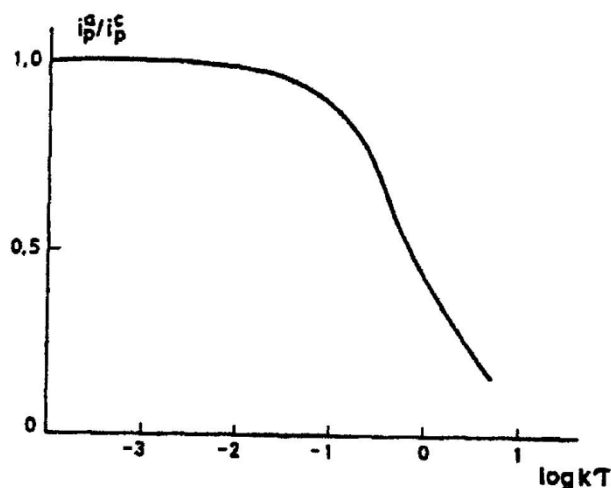


Figura 2.6 - Curva teórica para o cálculo da constante de velocidade da reação química acoplada, num sistema EC. Variação da razão das intensidades de corrente de pico anódica e catódica em função de $\log k\tau$ [37].

Para se estimar o valor de k é necessário obter o valor do potencial de meia onda, $E_{1/2}$, a uma velocidade de varrimento de potencial onde o sistema tenha um comportamento reversível. Em seguida calcula-se τ , através da expressão $\tau = (E_\lambda - E_{1/2})/v$, e por último, a constante de velocidade k da reação química acoplada.

O valor da constante de velocidade da reação química acoplada, pode ser determinado por outro método, isto é, baseando-se na variação de potencial de pico catódico [41]. Os valores de E_p^c calculados são traçados em função do $\log \lambda$, sendo:

$$\lambda = k \left(\frac{RT}{nF} \right) / v \quad (19)$$

A figura 2.7 representa o gráfico da variação dos potenciais de pico catódico em função de $\log \lambda$.

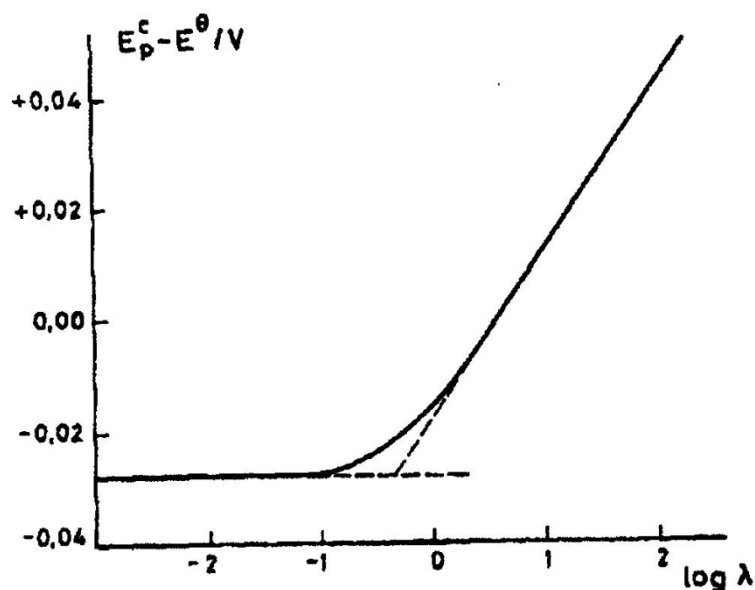


Figura 2.7 - Curva teórica para o cálculo da constante de velocidade da reação química acoplada, num sistema EC. Variação do potencial de pico catódico em função de $\log \lambda$ [37].

Notam-se três zonas distintas na figura 2.7, sendo estas:

- ✱ **Valores de $\log \lambda$ inferiores a -0,95:** o sistema é controlado por difusão. Verifica-se que os valores dos potenciais de pico catódico não variam com a velocidade de varrimento de potencial, apresentando o gráfico uma região horizontal linear, com $E_p^c - E^0 \cong -0,028 \text{ V}$.
- ✱ **Valores de $\log \lambda$ superiores a 0,28:** os valores dos potenciais de pico catódico deslocam-se 30 mV para potenciais mais negativos, por um aumento de dez vezes na velocidade de varrimento de potencial. Nesta região, sendo o sistema controlado cineticamente, o gráfico apresenta uma região oblíqua linear.
- ✱ **Valores de $\log \lambda$ compreendidos entre -0,95 e 0,28:** o gráfico apresenta uma forma curva, correspondente à passagem de uma zona de controlo por difusão para uma zona de controlo cinético. Neste intervalo temos uma região de controlo misto.

Neste processo, a partir dos valores de E_p^c obtidos experimentalmente, pode determinar-se o valor de λ e a partir deste o valor de k .

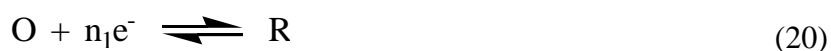
Um sistema eletroquímico em que ocorrem reações do tipo EC, deve obedecer às condições apresentadas na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Critérios de diagnóstico para um mecanismo EC [37].

1. $|I_p^a/I_p^c|$ é menor que um, mas tende para um quando ν aumenta
2. $I_p^c/\nu^{1/2}$ diminui ligeiramente quando ν aumenta
3. E_p^c desloca-se negativamente $0,030/n$ V na região de controlo cinético para um aumento de 10 vezes em ν para uma reação de primeira ordem e $0,019/n$ V para uma reação de segunda ordem

2.2.2. Mecanismo do tipo ECE

Num mecanismo do tipo ECE, o produto de primeira transferência eletrónica, R, reage quimicamente originando a espécie O^* , a qual é posteriormente reduzida. Este tipo de mecanismo é esquematizado pelas equações seguintes:



Aqui, apenas será referido o caso em que as transferências eletrónicas são reversíveis e a reação química irreversível, apesar de poderem ocorrer outras situações que estão documentadas na literatura [41-44].

Para a situação em que a constante de reação química, k , é elevada quando comparada com a velocidade de transporte de massa, a reação de transferência eletrónica assemelha-se a um processo de $(n_1 + n_2)$ eletrões. Se o valor de k for pequeno, o processo será idêntico ao de n_1 eletrões. Assim, à medida que a velocidade de varrimento de potencial aumenta, o número de eletrões envolvidos decrescerá de (n_1+n_2)

para n_1 . Este comportamento pode ser verificado através do gráfico $I_p^c/v^{1/2}$ em função de $\log v$, como demonstra a figura 2.8.

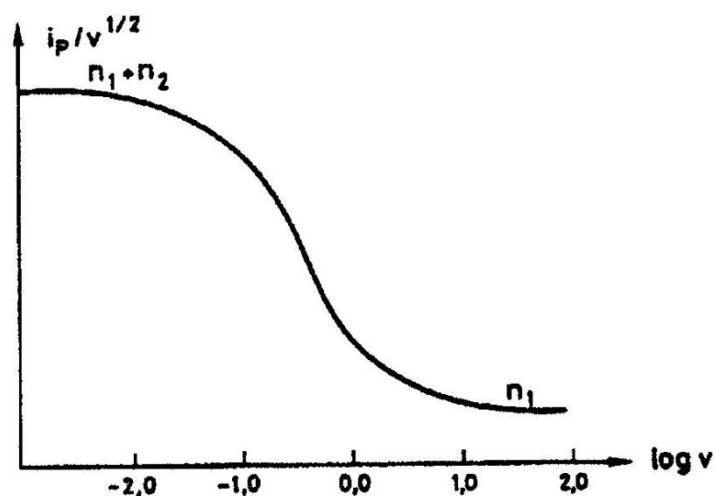


Figura 2.8 - Traçado de $I_p^c/v^{1/2}$ em função de $\log v$ para um mecanismo ECE. Curva calculada para $k = 10 \text{ s}^{-1}$ [37].

Nicholson e Shain [42], ao analisarem a região de transição entre os dois patamares da curva, permitiu-lhes chegar à equação (23) que possibilita o cálculo da constante de velocidade, k , utilizando, para tal, valores experimentais de $I_p^c/v^{1/2}$.

$$I_p^c/v^{1/2} = -\pi^{1/2} F C_0^\infty \left(\frac{DnF}{RT} \right)^{1/2} (n_1 \chi C_0^\infty + n_2 \phi C_0^\infty) \quad (23)$$

onde χ e ϕ são valores que se encontram tabelados em função de (kRT/nFv) .

Os critérios para diagnosticar reações do tipo ECE são apresentados na tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Critérios de diagnóstico para um mecanismo ECE [37].

1. $|I_p^a/I_p^c|$ aumenta com v e tende para um, para valores de v elevados
2. $I_p^c/v^{1/2}$ varia com a velocidade de varrimento de potencial, mas pode atingir valores limites a velocidades de varrimento de potencial elevadas e baixas.

$$|I_p^c/v^{1/2}|_{(v \text{ baixa})} > |I_p^c/v^{1/2}|_{(v \text{ elevada})}$$

2.2.3. Mecanismo catalítico do tipo EC⁻

O mecanismo de um processo eletrocatalítico é designado por EC⁻ e é descrito pelas seguintes equações:



Para além de envolver um processo de transferência eletrónica entre a superfície do eletrodo e a espécie P em solução, também envolve um processo de transferência eletrónica em fase homogénea, que ocorre através de uma reação química entre a espécie Q e o substrato Z, após a qual a espécie P inicial é regenerada.

O valor da intensidade de corrente de pico catódica obtida neste tipo de mecanismo pode aumentar relativamente à obtida num mecanismo de transferência eletrónica simples reversível, uma vez que, no decorrer do processo a espécie P é regenerada, podendo por isso sofrer novamente redução.

A análise cinética deste tipo de mecanismo pode ser feita considerando dois regimes cinéticos distintos:

1. Utilizando uma concentração de substrato Z muito superior à concentração de espécie P (catalisador), pelo que se pode considerar que a concentração de Z à superfície do eletrodo não varia com o decorrer da reação. Nestas condições pode considerar-se que a reação química é de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do catalisador ($k = k_{cat}C_Z$);
2. A segunda forma consiste em utilizar concentrações de substrato Z da mesma ordem de grandeza da concentração da espécie P. Nestas condições, não se pode considerar que a concentração do substrato Z se mantém inalterável dentro da camada de reação junto da superfície do eletrodo. Neste processo, quando o valor da constante de velocidade de reação é muito elevado, pode ocorrer o desdobramento da onda de intensidade de corrente catalítica, sendo designado este regime por “catálise completa”.

2.2.3.1. Regime cinético de pseudo-primeira ordem

Segundo este regime cinético, a constante de velocidade da reação química, k_{cat} , pode ser determinada atendendo às seguintes condições [37]:

- ✱ A concentração do substrato Z é muito elevada relativamente à concentração do catalisador, considerando assim a concentração do substrato como praticamente inalterável, sendo a reação química descrita pela equação (25) de pseudo-primeira ordem;
- ✱ O processo de transferência eletrónica heterogéneo correspondente ao par redox P/Q é reversível;
- ✱ A reação química acoplada descrita pela equação (25) é irreversível e quantitativa;
- ✱ Os coeficientes de difusão das espécies P, Q e Z são idênticos.

A forma dos voltamogramas, nestas condições, depende essencialmente da concentração do substrato Z, da velocidade de varrimento de potencial, v , e da constante de velocidade da reação química acoplada, k_{cat} , sendo o parâmetro cinético adimensional, λ_{cat1} , definido por:

$$\lambda_{cat1} = \left(k_{cat} \frac{C_Z}{v}\right) \left(\frac{RT}{nF}\right) \quad (26)$$

A figura 2.9 apresenta os voltamogramas teóricos correspondentes ao mecanismo EC⁻ calculados para diferentes valores do parâmetro cinético, λ_{cat1} .

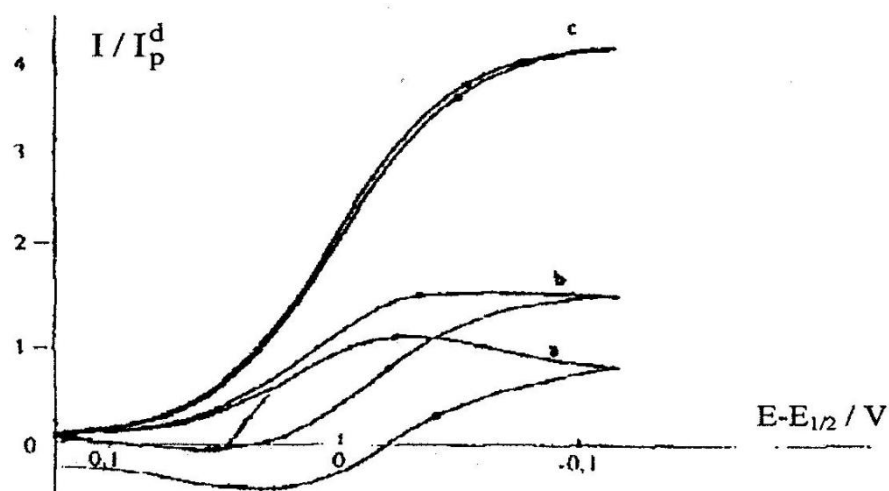


Figura 2.9 - Voltamograma teórico correspondente ao mecanismo EC^* , calculado para diferentes parâmetros cinéticos λ_{cat1} : a) 0,04; b) 0,4; c) 3,14 [37].

Ao analisar os voltamogramas, verifica-se que para valores pequenos da constante de velocidade (k_{cat}), e/ou valores de velocidades de varrimento de potencial elevados (valores pequenos do parâmetro cinético), a reação química acoplada não influencia significativamente a forma dos voltamogramas, sendo semelhante a um sistema reversível. A intensidade de corrente anódica e catódica é dada pela equação de Randles e Sevcik (equação (9)). Quando os valores da constante de velocidade (k_{cat}) são elevados e/ou valores de velocidade de varrimento de potencial baixos (valores elevados do parâmetro cinético), verifica-se o aumento do valor da intensidade de corrente do pico catódica, uma vez que, nestas circunstâncias a espécie P tem tempo de ser regenerada pela reação química acoplada. Desta forma, à medida que diminui a velocidade de varrimento de potencial, os valores da razão $|I_p^c/v^{1/2}|$ aumentam.

Uma vez que, a espécie Q é consumida no decorrer da reação química acoplada, a intensidade de corrente anódica diminui relativamente à obtida para um sistema reversível. Com o aumento dos valores do parâmetro cinético, λ_{cat1} , o pico de intensidade de corrente catódica fica menos nítido, os voltamogramas adquirem uma forma sigmoidal característica e a intensidade de corrente elétrica a potenciais suficientemente negativos em relação a E^0 , designa-se por intensidade de corrente elétrica de patamar, I_{pat} . O seu valor é dado pela equação (27) [45,46].

$$I_{pat} = nFAC_p(Dk_{cat}C_z)^{1/2} \quad (27)$$

A intensidade de corrente de patamar, I_{pat} , não depende da velocidade de varrimento de potencial, uma vez que, a velocidade de consumo da espécie P (traduzida pela equação (24)) é aproximadamente igual à velocidade de produção dessa mesma espécie, traduzida pela equação (25). Assim, a concentração da espécie P à superfície do eletrodo é independente do tempo.

O valor da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{cat} , pode ser determinado através do quociente entre a equação (27) e a equação de Randles e Sevcik (9), obtendo-se assim a equação (28) [47]:

$$\frac{I_{pat}}{I_p} = \left(\frac{1}{0,4463} \right) \lambda_{cat1}^{1/2} = \left(\frac{1}{0,4463} \right) \left[RTk_{cat} \frac{C_z}{nFv} \right]^{1/2} \quad (28)$$

sendo, I_{pat} a intensidade de corrente elétrica de patamar do processo catalítico, na presença do substrato Z, I_p corresponde ao valor da intensidade de pico catódica relativa ao processo de redução reversível do catalisador, na ausência do substrato, e k_{cat} é a constante de velocidade de 2ª ordem da reação química.

A análise da equação (28) permite verificar que a representação gráfica I_{pat}/I_p em função de $|C_z|^{1/2}$ deve ser linear e que através do declive se pode obter o valor da constante de velocidade k_{cat} .

Só para valores do parâmetro cinético λ_{cat1} superiores a 1,0 é que a equação (28) é válida, isto porque, nesta zona a curva de trabalho é aproximadamente linear, conforme é demonstrado pela figura 2.10.

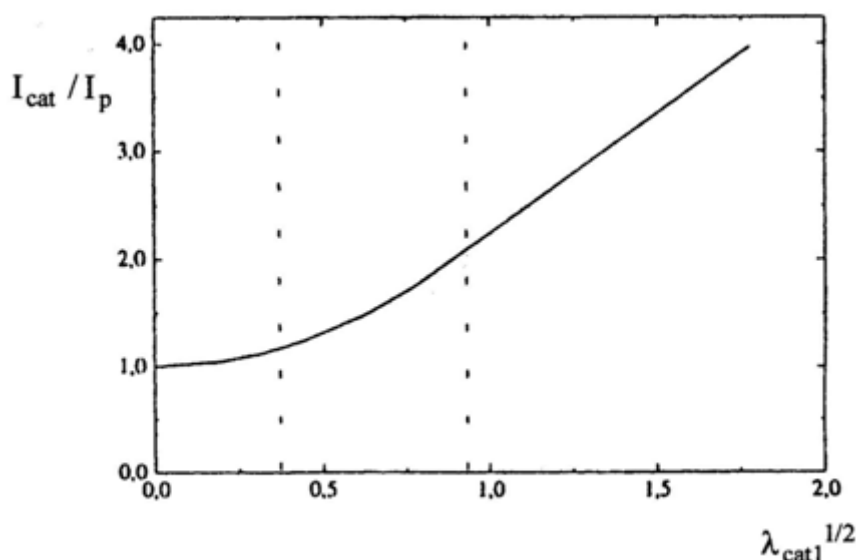


Figura 2.10 - Curva de trabalho que representa a variação da razão entre os valores da intensidade de corrente catalítica I_{cat} e o valor da intensidade de corrente de difusão I_p , com a raiz quadrada do parâmetro cinético λ_{cat1} , para um mecanismo cinético EC^* [40].

Quando os valores do parâmetro cinético estão compreendidos entre 0,06 e 1,0, a curva de trabalho também permite determinar o valor da constante de velocidade da reação química, através da razão da intensidade de corrente elétrica de pico catalítica, I_p^{cat} , e a intensidade de corrente elétrica, I_p , controlada por difusão, correspondente ao sistema reversível.

Um mecanismo catalítico do tipo EC^* pode ser identificado através dos critérios de diagnóstico apresentados na tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Critérios de diagnóstico para um mecanismo catalítico do tipo EC^* .

1. O valor da razão $|I_p^c/v^{1/2}|$ aumenta com a diminuição de v
2. Os valores de I_p^c são maiores que os previstos pela equação Randles-Sevcik
3. O valor da razão $|I_p^a/I_p^c|$ é muito inferior à unidade
4. Os valores de I_p^c podem atingir um valor de patamar para velocidades de varrimento de potencial baixas

2.2.3.2. Regime cinético de “catálise completa”

Quando os valores da concentração do substrato são da mesma ordem de grandeza da concentração da espécie P, os voltamogramas podem ser diferentes, isto porque, o consumo de substrato na camada de reação é significativo, podendo por vezes, apresentar um desdobramento da onda de intensidade de corrente elétrica catalítica em duas ondas. Isto permite obter informações cinéticas sobre o mecanismo global do processo de transferência eletrónica [37].

Neste tipo de regime, a forma do voltamograma vai depender do parâmetro cinético, λ_{cat2} , e do fator de excesso γ .

$$\lambda_{cat2} = \left(\frac{RT}{F}\right) \left(k_{cat} \frac{C_p^0}{v}\right) \quad (29)$$

$$\gamma = \frac{C_z^0}{C_p^0} \quad (30)$$

A figura 2.11 apresenta os voltamogramas calculados teoricamente para diferentes valores logarítmicos do parâmetro cinético λ_{cat2} , compreendidos entre 0 e 5, e para $\log \gamma = 0,3$, onde é possível observar a ocorrência do desdobramento da onda voltamétrica com o aumento dos valores do parâmetro cinético, λ_{cat2} .

A primeira onda que é apresentada na figura 2.11 e que ocorre a potenciais mais positivos, é designada como onda pré-catalítica.

Observando a figura verifica-se que, para valores muito elevados de λ_{cat2} , a primeira onda ocorre a potenciais mais positivos em relação ao valor do potencial padrão do par P/Q, E_{PQ}^0 , pelo que, uma pequena quantidade de espécie Q é suficiente para provocar o aparecimento desta onda. A onda catalítica formada nesta zona de potencial, corresponde ao consumo total do substrato dentro da camada de reação ($C_z^0 = 0$), sendo controlada pela difusão do substrato do seio da solução para a camada onde ocorre a reação.

A segunda onda que é observada na zona do potencial padrão do par P/Q, E_{PQ}^0 , corresponde à redução da espécie P que não foi consumida no processo catalítico que ocorreu ao valor do potencial de pico pré-catalítico. Esta segunda onda não apresenta carácter catalítico, uma vez que, todo o substrato foi consumido na primeira onda.

Para valores do fator de excesso elevados ($\gamma > 10$), não se verifica o desdobramento da onda, isto porque, não é possível o consumo total do substrato na camada de reação, aproximando-se os voltamogramas dos obtidos para um regime cinético de pseudo-primeira ordem.

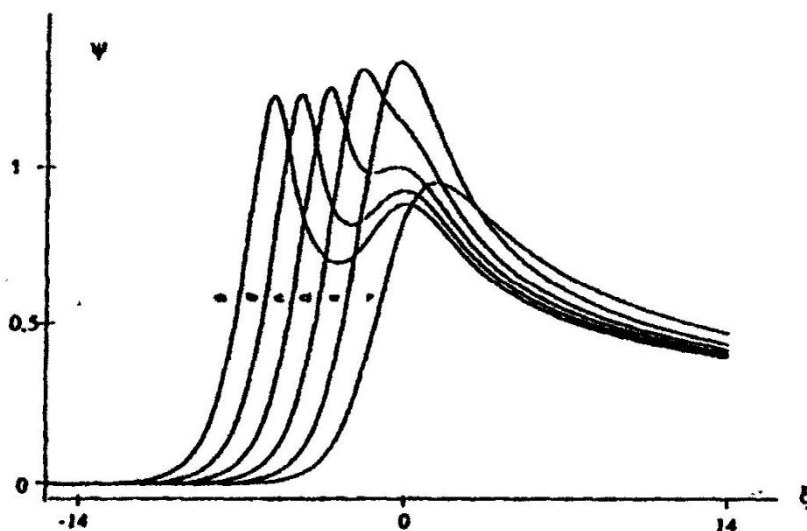


Figura 2.11 - Voltamogramas teóricos para um mecanismo catalítico EC⁺, calculados para $\log \gamma = 0,3$ para diferentes valores logarítmicos do parâmetro cinético $\lambda_{cat\ 2}$ ($\log \lambda_{cat\ 2} = 5$ (a), 4 (b), 3 (c), 2 (d), 1 (e), 0 (f)) [37].

2.2.3.3. Características do pico da onda pré-catalítica

O valor da intensidade da corrente elétrica da onda pré-catalítica, I_{pp} , que aparece no regime de catálise completa é dada pela seguinte equação [48]:

$$I_{pp} = 0,609FAC_z^0 D^{1/2} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2} \quad (31)$$

O valor do potencial de pico pode ter valores muito diferentes do valor do potencial padrão do par oxido-redutor P/Q e é dado por [52]:

$$E_p = E_{PQ}^0 - 0,409 \left(\frac{RT}{F} \right) + \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left[\left(\frac{RT}{F} \right) \left(k_{cat} \frac{C_z^0}{v} \right) \right] \quad (32)$$

A altura do pico da intensidade de corrente catalítica é, portanto, proporcional à concentração de substrato Z e à raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial, $v^{1/2}$. Por outro lado, o valor do potencial de pico é uma função linear de $\log(k_{\text{cat}} \frac{C_Z^0}{v})$, deslocando-se catódicamente de cerca de 30 mV por um aumento de dez vezes velocidade de varrimento de potencial e anódicamente da mesma quantidade, por um aumento de dez vezes da concentração de substrato.

O valor da constante k_{cat} pode ser determinado através da diferença entre o potencial da onda pré-catalítica e o valor do potencial padrão do par P/Q, para uma velocidade de varrimento de potencial e temperatura constante.

2.2.3.4. Estequiometria da reação catalítica

O mecanismo catalítico descrito refere-se ao processo mais simples, em que é necessário uma molécula de catalisador para reduzir uma molécula de substrato, sendo posteriormente regenerada a espécie P (catalisador). Caso o mecanismo não seja tão simples, nas condições de catálise completa é possível determinar a estequiometria da reação através da equação (33) [49].

$$\frac{I_{pp}}{I_p} = 1,365n \left(\frac{|substrato|}{|catalisador|} \right) \quad (33)$$

onde, I_{pp} corresponde ao valor da intensidade de corrente de pico da onda pré-catalítica e I_p é o valor da intensidade de corrente de pico do catalisador na ausência do substrato.

Através da estequiometria da reação podemos ter informações muito importantes sobre o tipo de mecanismo.

2.3. Eletrólises exaustivas a potencial controlado

Na técnica descrita anteriormente, voltametria cíclica, a concentração da espécie eletroativa no interior da solução praticamente não sofre alteração, devido ao facto de, neste método, ser utilizada uma razão muito pequena entre a área do eléctrodo de trabalho (A) e o volume da solução (V). Por sua vez, nas eletrólises exaustivas, a razão A/V é elevada, isto porque, permite a passagem de correntes elevadas, convertendo assim rapidamente, e de uma forma quantitativamente, os reagentes em produtos [37]. O

processo de transferência poderá ocorrer até que a espécie eletroativa seja totalmente consumida.

As eletrólises exaustivas podem ser realizadas a potencial controlado ou a corrente constante.

Através da utilização deste tipo de técnica podemos obter o número total de eletrões envolvidos num processo eletroquímico.

Para determinar o número de eletrões envolvidos (n) no processo de eléctrodo, recorremos às leis de Faraday, o que permite, obter informações relativas ao mecanismo em causa.

A carga elétrica total, $Q(\infty)$, consumida durante a eletrólise é traduzida pela equação (34).

$$Q(\infty) = \int_0^{\infty} i(t)dt = nFN_0 \quad (34)$$

onde, Q é a quantidade de eletricidade em coulombs, i é a intensidade de corrente em amperes ao fim do tempo t em segundos, n é o número de eletrões envolvidos e N_0 o número de moles da espécie reagente.

Para determinar o potencial ao qual se deverá realizar a eletrólise, recorre-se à técnica de voltametria cíclica. O potencial deverá ser aproximadamente 100 mV após o valor do potencial de redução de substrato, para garantir assim que o processo de eléctrodo seja controlado pelo transporte de massa.

O valor da carga elétrica em função do tempo pode ser obtido através da equação (35).

$$q(t) = q(\infty)[1 - \exp(-pt)] \quad (35)$$

onde $q(t)$ é a carga elétrica no tempo t , $q(\infty)$ a carga elétrica consumida no final da eletrólise e p a constante de velocidade da eletrólise controlada por transporte de massa, dada por:

$$p = k_m \frac{A}{V} \quad (36)$$

em que k_m é o coeficiente de transporte de massa da espécie eletroativa, A é a área do eletrodo e V o volume da solução.

Quando se pretende realizar uma eletrólise exaustiva, devemos ter em conta a velocidade de agitação da solução e também a razão A/V . Quanto maior for a agitação da solução e a razão A/V , maior é a constante de velocidade de eletrólise (p), e portanto, a eletrólise será mais rápida.

Se no sistema em estudo não existirem reações laterais, a corrente em cada instante é proporcional à concentração instantânea da espécie eletroativa. Assim, no final da eletrólise a corrente deve ser praticamente nula.

3 Métodos Cromatográficos

3.1. Cromatografia em fase gasosa

Por definição, a cromatografia consiste na separação dos diferentes componentes de uma mistura, baseada nas diferenças da distribuição dos analitos entre a fase móvel e a fase estacionária. A natureza das duas fases e os diferentes tipos de interação, fazem com que a cromatografia tenha uma série de técnicas diferenciadas [50].

A cromatografia em fase gasosa é uma técnica analítica, na qual é utilizada uma coluna que contém a fase estacionária que é atravessada pelo o eluente que é um gás inerte relativamente à amostra e à fase estacionária.

Esta técnica atualmente é uma das mais utilizadas devido às características que apresenta, concretamente, elevada eficiência, rapidez, seletividade, simplicidade, utilização de amostras muito reduzidas, facilidade de automatização e facilidade de acoplamento com outras técnicas analíticas, tais como, pirólise e espectroscopia de massa. Contudo, esta técnica também apresenta limitações, como por exemplo, os componentes da amostra têm que ser voláteis. Caso contrário, será necessário convertê-los em espécies mais voláteis, isto é, formar derivados mais voláteis.

Neste trabalho apenas será referida a cromatografia em fase gasosa, pois foi a técnica utilizada.

3.1.1. Instrumentação

As várias partes constituintes de um cromatógrafo de fase gasosa estão representadas na figura 3.1:

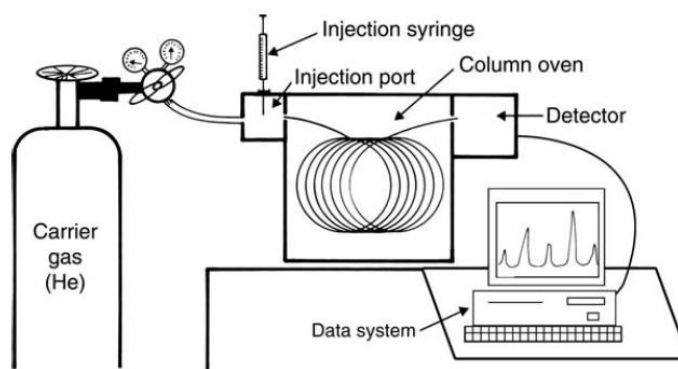


Figura 3.1 - Esquema de um cromatógrafo de fase gasosa [50].

O eluente é um gás fornecido por um cilindro, sendo a pressão desejada para a análise regulada por um mano-redutor. A amostra é introduzida no fluxo do gás transportador, posteriormente os componentes são separados na coluna e o gás efluente é analisado por um detetor, que transmite um sinal, que é registado num computador.

3.1.1.1. Injetor

As amostras, que podem ser gasosas ou líquidas, são introduzidas na coluna por injeção através de um septo, no injetor do cromatógrafo, por meio de uma microseringa. No injetor, a amostra é evaporada e introduzida no fluxo do gás transportador. O injetor pode operar de dois modos distintos, modo “split” ou “splitless”, cuja principal diferença está no volume da amostra injetada.

As condições e o modo como a amostra é introduzida na coluna têm influência na qualidade dos resultados. A quantidade de amostra injetada deve ser tão pequena quanto possível e deve ser introduzida muito rapidamente de modo a que a sua evaporação seja instantânea e completa.

3.1.1.2. Colunas

As colunas utilizadas em cromatografia em fase gasosa são tubos geralmente metálicos (alumínio, cobre ou aço), podendo também ser de sílica fundida ou vidro.

As colunas podem ser essencialmente de dois tipos:

- ✿ Empacotadas
- ✿ Capilares

As colunas capilares são tubos de diâmetro interno de 0,25 a 0,50 mm e comprimento de 3 a 30 m, revestidas interiormente por uma camada muito fina de cerca de 0,5 μm de fase estacionária líquida.

As colunas capilares são mais eficientes que as empacotadas, pois permitem obter melhores separações a temperaturas baixas, num intervalo de tempo menor, embora acomodem pequenas quantidades de amostra.

3.1.1.3. Detetores

Os detetores são capazes de transformar uma propriedade física num sinal elétrico que indica e quantifica os componentes da amostra separados pela coluna. Estes devem responder rapidamente e com uma boa reprodutibilidade para concentrações baixas dos solutos eluídos na coluna [50].

Um bom detetor deve ter uma resposta linear, deve também ter boa estabilidade durante um grande intervalo de tempo e ser universal.

De entre a ampla variedade de detetores utilizados em cromatografia em fase gasosa, os mais usuais são o de condutividade térmica (TCD), o de captura eletrónica (ECD) e o de ionização de chama (FID).

Neste trabalho o detetor utilizado foi o FID, cujo princípio de funcionamento se baseia no facto de que, quando substâncias orgânicas, para além do dióxido de carbono e água, são queimadas produzem iões. Por sua vez, estes iões são recolhidos por um par de elétrodos polarizados, produzindo-se uma corrente, que após amplificação é transmitida a um registador.

A sensibilidade deste detetor é elevada e permite detetar quantidades na ordem de grandeza de 10^{-14} g/seg.

3.1.1.4. Registador

O registador tem como função registar a resposta do detetor como função do tempo de eluição, à qual se dá a designação de cromatograma.

O tempo de retenção (t_r), para cada espécie, é o tempo que decorre desde a injeção da amostra na coluna até atingir o detetor.

3.2. Aplicações da cromatografia em fase gasosa

A cromatografia em fase gasosa é uma ferramenta versátil e poderosa na separação de espécies químicas, daí a sua utilização para a identificação de compostos e posterior quantificação dos mesmos.

3.2.1. Análise qualitativa

A identificação dos componentes de qualquer tipo de amostra é baseada no seu tempo de retenção (t_r). Não sendo este uma propriedade física da amostra e como as condições experimentais podem variar, a identificação dos componentes tem de ser feita por comparação com o tempo de retenção da amostra padrão.

3.2.2. Análise quantitativa

Como anteriormente referido, a cromatografia em fase gasosa pode ser também utilizada para a quantificação das espécies químicas separadas.

Os dados quantitativos que são obtidos de um cromatograma, são as áreas e a altura dos picos cromatográficos. Geralmente, a quantidade de uma espécie numa amostra é diretamente proporcional à área do pico correspondente.

Dos diferentes tipos de métodos que permitem a quantificação das espécies, apenas será referido o método do padrão interno, uma vez que, foi o método utilizado neste trabalho.

O método do padrão interno consiste na adição, à amostra a ser analisada, de um componente (padrão interno) que não esteja presente na amostra, em igual quantidade à do substrato a analisar. Posteriormente, é calculada a razão entre a área do pico da espécie na amostra a analisar e a do padrão interno [50].

Para que um composto possa ser utilizado como padrão interno, deverá ser miscível na amostra, inerte em relação a qualquer componente da mesma, originar unicamente um pico bem separado dos restantes picos da amostra e o seu tempo de retenção ser próximo do composto a analisar.

O fator de resposta ou fator de correção pode ser obtido através da equação (37):

$$F_R = \frac{A_c}{A_p} \times \frac{n_p}{n_c} \quad (37)$$

onde F_R corresponde ao fator de resposta, A_c é a área do pico da espécie a analisar, A_p é a área do pico do padrão interno, n_c moles do composto a analisar e n_p moles do padrão interno [50].

3.3. Temperatura programada

Em cromatografia em fase gasosa a temperatura desempenha um papel decisivo e fundamental [51].

A programação de temperatura é um dos métodos mais utilizado em cromatografia em fase gasosa.

Quando se efetua um aumento programado da temperatura, ocorre um decréscimo nos tempos de retenção, possibilitando assim a separação de todas as espécies da amostra num tempo relativamente curto.

4 Procedimento Experimental

4.1. Instrumentação

As experiências de voltametria cíclica foram realizadas através de um potenciostato/galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 12. O tratamento dos dados e a obtenção dos mesmos foi efetuada pelo programa “General Purpose Electrochemical System” da EcoChemie.



Figura 4.1 - Potenciostato/galvanostato utilizado.

No que diz respeito às eletrólises exaustivas a potencial controlado, estas foram efetuadas utilizando o mesmo equipamento que na voltametria cíclica. A análise dos produtos finais foi realizada por cromatografia em fase gasosa usando um cromatógrafo CHROMPACK, CP 9000, utilizando as seguintes condições experimentais:

✿ *Detetor:*

Ionização de chama (FID)

Temperatura: 270 °C

✿ *Injetor:*

Temperatura: 300 °C

☼ *Coluna:*

Capilar 30 m × 0,25 mm, CP-Sil 8 CB, df = 0,25 µm

Gás de transporte: hélio

Temperatura inicial: 60 °C

Temperatura final: 250 °C

Tempo inicial: 2 min

Tempo final: 15 min

Velocidade de aquecimento: 10 °C min⁻¹

Pressão na coluna: 100 KPa

Razão *split/splitless* (vent): 10 ml min⁻¹

☼ *Integração:*

Software: Mosaic

Coeficiente de atenuação: 10⁶

☼ *Microseringa:*

Marca: Hamilton

Volume de injeção: 1,00 ± 0,001 µL

Antes da realização das eletrólises foi adicionada à solução uma quantidade de padrão interno eletroinativo (*n*-hexadecano) conhecida, para que fosse possível a quantificação dos produtos obtidos. A identificação foi realizada através da comparação dos tempos de retenção dos produtos a analisar com os dos padrões. A percentagem de cada produto obtido foi calculada através do fator de resposta do produto final, previamente calculado.

As pesagens efetuadas no decorrer do trabalho foram efetuadas numa balança analítica de marca Precise, modelo 40SM-200A, com uma precisão de ± 0,00001 g.

O banho de ultrassons utilizado era da marca Struers Metason 60 e a água desionizada foi tratada num purificador MILLIPORE QGARDOORI.

4.2. Células e elétrodos

As experiências de voltametria cíclica foram efetuadas utilizando uma célula de vidro com três elétrodos como a apresentada na figura 4.2.

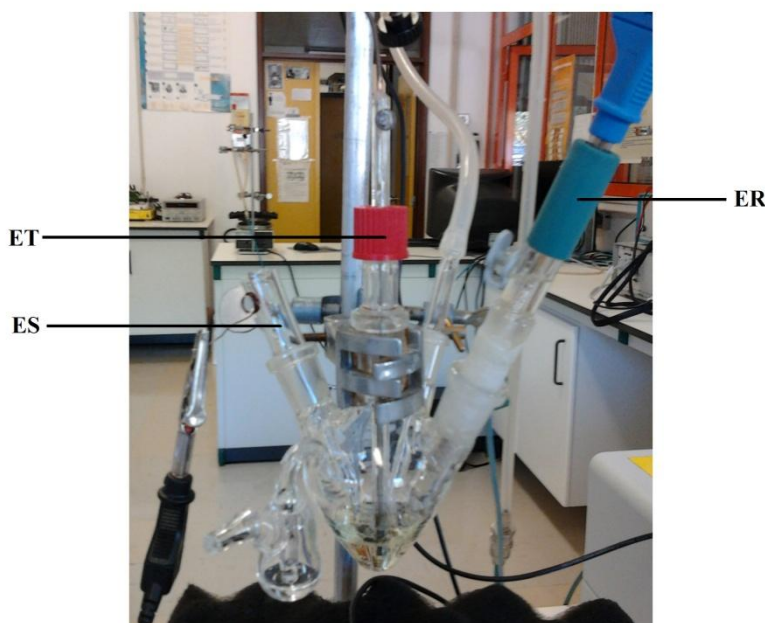


Figura 4.2 - Célula utilizada na voltametria cíclica.

Os elétrodos utilizados foram, um eletrodo de trabalho (ET) de carbono vítreo ($A = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$), um eletrodo secundário (ES) constituído por um fio de platina enrolado em espiral e por último um eletrodo de referência (ER) Ag/AgCl/3 mol dm^{-3} de KCl em água. Os elétrodos encontravam-se todos no mesmo compartimento e a sua disposição na célula era a apresentada na figura 4.2.

A célula continha também um tubo de vidro para o desarejamento das soluções com um gás inerte (árgon) e um borbulhador para a saída do mesmo, permitindo assim, a remoção do oxigénio presente na solução.

Nas eletrólises exaustivas a potencial constante a célula de vidro era diferente, como se pode ver pela figura 4.3.

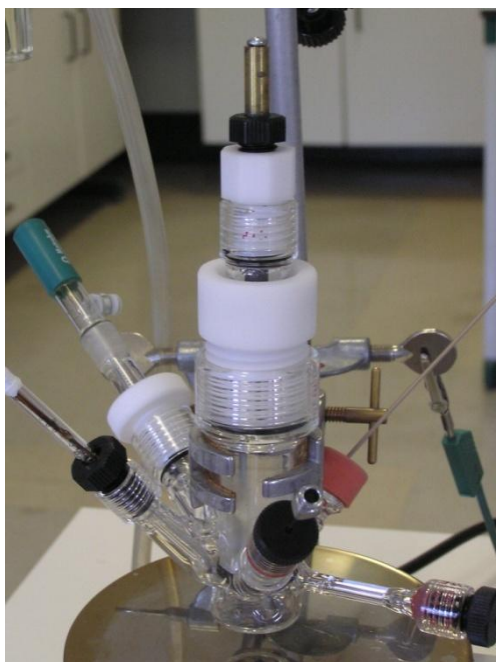


Figura 4.3 - Célula utilizada nas eletrólises exaustivas.

Nesta célula foi utilizado como ET um disco de carbono vítreo reticulado com 0,4 cm de espessura e 2,4 cm de diâmetro ($A = 200 \text{ cm}^2$).

O ER utilizado nas eletrólises foi um eléctrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 3 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl em água e o ES era constituído por uma barra cilíndrica de grafite com 5 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento.

Quanto à disposição dos eléctrodos, o ET e o ER encontravam-se no mesmo compartimento. O ES encontrava-se separado do compartimento de trabalho por uma placa porosa coberta com uma membrana feita de uma mistura de celulose metilada e uma solução de N,N -dimetilformamida (DMF) contendo $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de tetrafluoroborato de tetrabutylamónio (Bu_4NBF_4).

Para além dos eléctrodos mencionados, também foi colocado na célula no compartimento do eléctrodo de trabalho, um eléctrodo de carbono vítreo com área de $7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, para realizar a voltametria cíclica antes das eletrólises.

Foi também utilizado um agitador magnético para permitir uma agitação constante durante a eletrólise e deste modo o transporte de massa do substrato do interior da solução para a superfície eléctrodo de trabalho.

4.3. Limpeza do material de vidro e eléctrodos

Todo o material de vidro foi lavado com detergente, passado por água e colocado num recipiente com água desionizada. Seguidamente, este recipiente foi colocado num banho de ultrassons durante 10 minutos. Posteriormente, todo o material foi passado por acetona e colocado numa estufa a 70 °C.

O eléctrodo de referência Ag/AgCl/3 mol dm⁻³ de KCl em água foi lavado com água e acetona.

O eléctrodo de carbono vítreo foi polido numa camurça com alumina 0,05 µm e lavado com água desionizada e acetona.

Os eléctrodos de carbono vítreo reticulado (CVR), após a utilização, foram mergulhados em acetona por alguns minutos. Seguidamente, foram colocados numa solução de ácido clorídrico 6,0 mol dm⁻³ durante algumas horas e por fim foram passados por água e acetona.

Para que os eléctrodos de CVR pudessem ser reutilizados, foram colocados num “soxhlet”, sendo este inserido num balão de fundo redondo que inicialmente continha tolueno, que permitiu as lavagens repetidas durante um período de 24 horas. Finalizado este período, o tolueno foi substituído por etanol e repetiu-se o processo de lavagem por mais 24 horas. Após o término deste processo, os eléctrodos foram colocados num copo coberto com papel de filtro sobre uma placa de aquecimento a uma temperatura de 60 °C (aproximadamente 24 horas).

4.4. Solvente

A escolha de um solvente apropriado em eletroquímica é uma variável muito importante. O solvente deve apresentar as seguintes características:

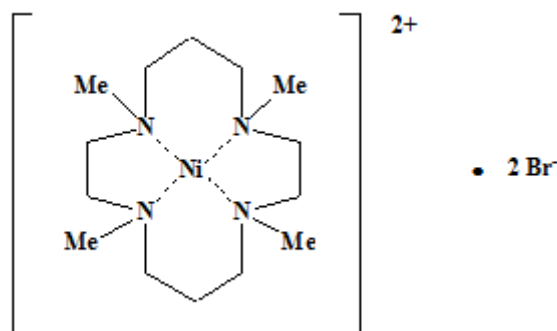
- ✿ Não reagir com a espécie em estudo;
- ✿ Solubilizar a espécie pretendida;
- ✿ Ser eletroinativo na região de potenciais utilizada para o estudo de um dado substrato.

Na literatura existe um conjunto de solventes para os quais os potenciais de redução ou de oxidação são conhecidos, permitindo assim a escolha do solvente apropriado para certos casos.

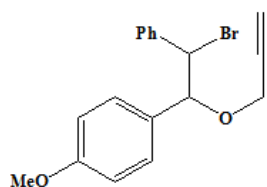
Neste trabalho o solvente escolhido foi o 1-propanol (R:11-41-67; S:7-16-24-26-39).

4.5. Reagentes

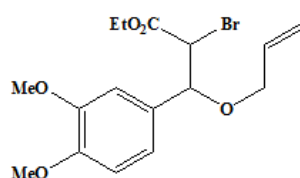
O complexo de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura [52].



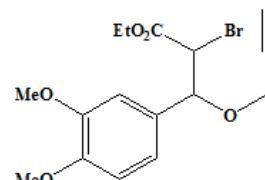
Os compostos 1-[2-bromo-2-fenil-1-(prop-2`-iniloxi)etil]-4-metoxibenzeno (**1a**), 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-aliloxipropanoato de etilo (**1b**) e 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-propargiloxipropanoato de etilo (**1c**), foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na literatura [8]. Os produtos ciclizados correspondentes **2a**, **2b** e **2c**, **2c'** também foram sintetizados de acordo com o método descrito na literatura [53].



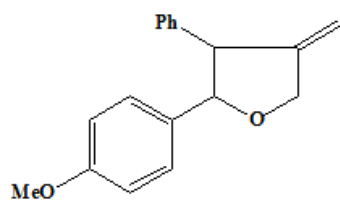
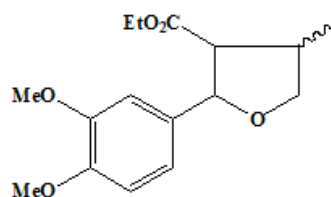
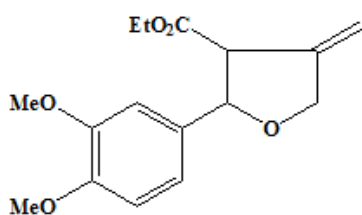
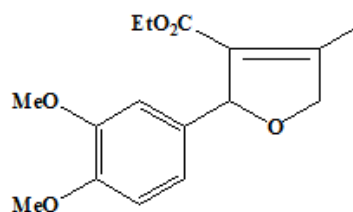
1a



1b



1c


2a

2b

2c

2c'

4.6. Procedimento geral

4.6.1. Voltametria cíclica

Inicialmente preparou-se uma solução $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ de brometo de tetraetilamónio (Et_4NBr) em 1-propanol. Esta solução foi posteriormente transferida para a célula eletroquímica para assim se determinar a janela de potencial acessível a este estudo. Depois de colocados os eléctrodos de referência, secundário e de trabalho na célula, procedeu-se à remoção do oxigénio da solução, fazendo borbulhar árgon durante alguns minutos. Registou-se o voltamograma cíclico da solução, verificando-se que na região de potenciais de interesse não ocorriam processos de redução.

Seguidamente, preparou-se uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de catalisador, $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$, em 1-propanol contendo $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ de Et_4NBr num balão volumétrico de $5,00 \text{ cm}^3$.

Foram registados os voltamogramas cíclicos da solução de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ a velocidades de varrimento de potencial diferentes, nomeadamente, 20, 50, 100, 200 e 400 mV s^{-1} .

Através de um procedimento experimental análogo, as soluções para o estudo, por voltametria cíclica, do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéter **1a** e dos bromoésteres **1b** e **1c**, foram efetuadas em balões volumétricos de $10,0\text{ cm}^3$.

4.6.2. Eletrólises exaustivas a potencial constante

Nas eletrólises exaustivas a potencial constante, o potencial utilizado na experiência foi determinado por voltametria cíclica, cerca de 100 mV mais negativo do que o potencial de pico catódico do catalisador na presença de **1** e mantido a um valor constante no decorrer da eletrólise. A eletrólise prosseguiu até que a redução da espécie em estudo fosse praticamente completa, ou seja, até que a intensidade de corrente decrescesse para um valor entre 1 a 10 % do valor inicial da intensidade de corrente, registado no início da experiência.

Inicialmente preparou-se uma solução com uma concentração conhecida de catalisador e substrato em 16 cm^3 de 1-propanol contendo $0,10\text{ mol dm}^{-3}$ de Et_4NBr . A solução foi desarejada com árgon durante uma hora de modo a remover todo o oxigénio.

Seguidamente a solução foi transferida para o compartimento de trabalho e com o auxílio de uma microseringa adicionou-se o padrão interno (*n*-hexadecano), com concentração igual à do substrato.

Durante o decorrer da eletrólise foi mantida uma agitação regular e eficaz da solução a eletrolisar utilizando uma barra magnética.

Durante a eletrólise foi registada a intensidade de corrente como função do tempo, a qual foi decrescendo à medida que a eletrólise avançava.

Os produtos finais da eletrólise foram analisados por cromatografia em fase gasosa.

4.6.3. Análise dos produtos da eletrólise

As soluções resultantes da eletrólise foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, sendo as condições já referidas anteriormente. A identificação dos produtos da eletrólise foi feita por comparação dos tempos de retenção dos produtos obtidos com os tempos de retenção dos produtos padrão. A sua quantificação foi feita através do método do padrão interno.

4.6.4. Determinação do fator de resposta

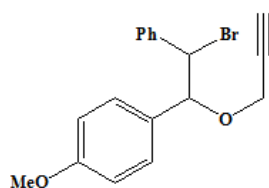
Preparou-se num balão de 5,00 cm³ uma solução $3,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ do composto ciclizado **2** e $3,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de padrão interno em 1-propanol. Esta solução foi posteriormente diluída em 1-propanol de modo a obter uma solução com uma concentração $1,5 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de composto ciclizado **2**.

Ambas as soluções foram analisadas por cromatografia em fase gasosa e com base nos cromatogramas obtidos foi determinada a razão entre a área do pico do composto ciclizado e a do padrão interno. O fator de resposta foi calculado utilizando a expressão (37).

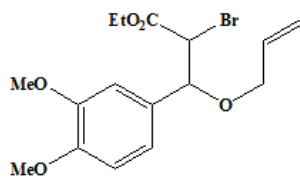
5 Resultados Experimentais

5.1. Redução eletroquímica do bromoéter propargílico e dos bromoésteres

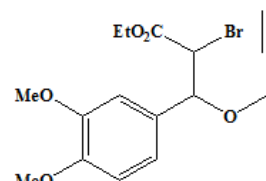
Durante o decorrer deste trabalho foi efetuado o estudo do comportamento eletroquímico do complexo de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ (**3**) na ausência e na presença do 1-[2-bromo-2-fenil-1-(prop-2'-iniloxi)etil]-4-metoxibenzeno (**1a**), 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-aliloxipropanoato de etilo (**1b**) e 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-propargiloxipropanoato de etilo (**1c**) recorrendo à técnica de voltametria cíclica.



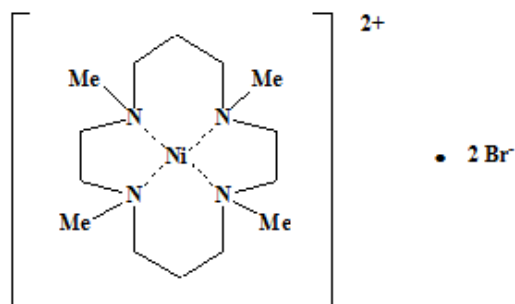
1a



1b



1c



3



5.1.1. Redução direta dos haletos insaturados

As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de **1a**, **1b** e **1c**, respetivamente, num elétrodo de carbono vítreo a diferentes velocidades de varrimento de potencial.

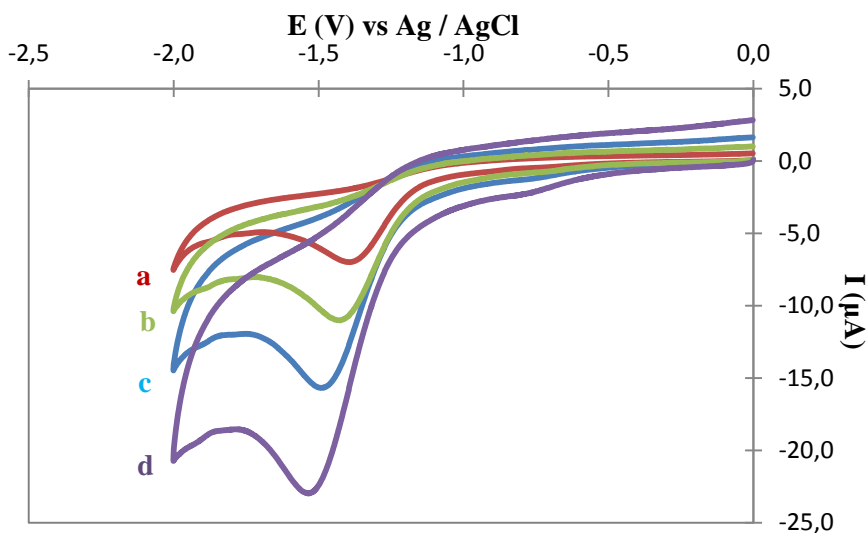


Figura 5.1 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter propargílico **1a** em 1-propanol/ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ Et_4NBr num elétrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial: a) 20 mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s e d) 200 mV/s.

Tabela 5.1 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter propargílico **1a** em 1-propanol/ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ Et_4NBr num elétrodo de carbono vítreo.

$\nu \text{ (mV/s)}$	$-E_p^c \text{ (V)}$	$ E_p^c - E_{p/2} \text{ (V)}$	$-I_p^c \text{ (}\mu\text{A)}$	$\frac{ I_p^c/\nu^{1/2} }{(\mu\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2})}$
20	1,39	0,15	6,78	47,93
50	1,43	0,16	10,23	45,73
100	1,47	0,17	14,91	47,13
200	1,53	0,18	20,24	45,25

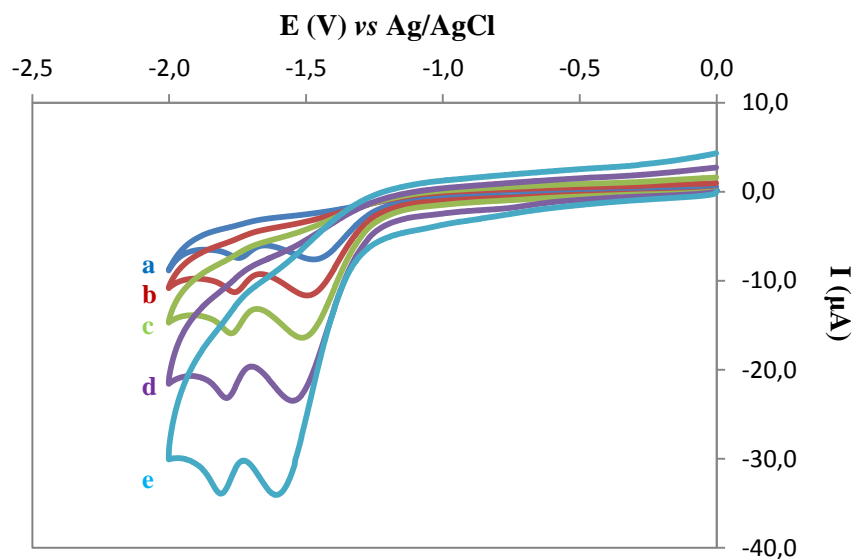


Figura 5.2 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéster alílico **1b** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$ num elétrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial: a) 20 mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s, d) 200 mV/s e e) 400 mV/s.

Tabela 5.2 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéster alílico **1b** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$ num elétrodo de carbono vítreo.

$\nu \text{ (mV/s)}$	$-E_p^c \text{ (V)}$	$ E_p^c - E_{p/2} \text{ (V)}$	$-I_p^c \text{ (}\mu\text{A)}$	$ I_p^c/\nu^{1/2} \text{ (}\mu\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}\text{)}$
20	1,45	0,13	5,90	41,69
50	1,50	0,14	10,40	46,51
100	1,51	0,14	13,66	43,20
200	1,54	0,15	19,71	44,07
400	1,63	0,15	27,31	43,18

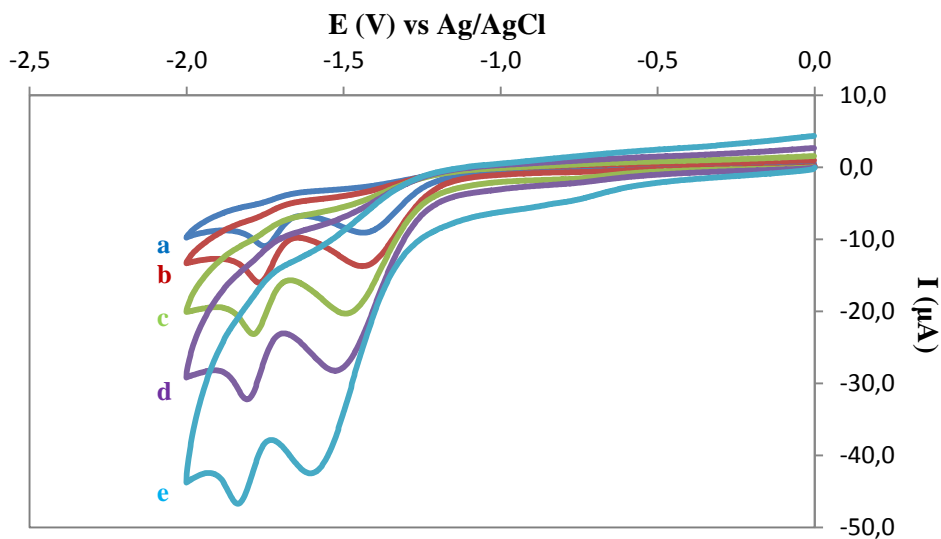
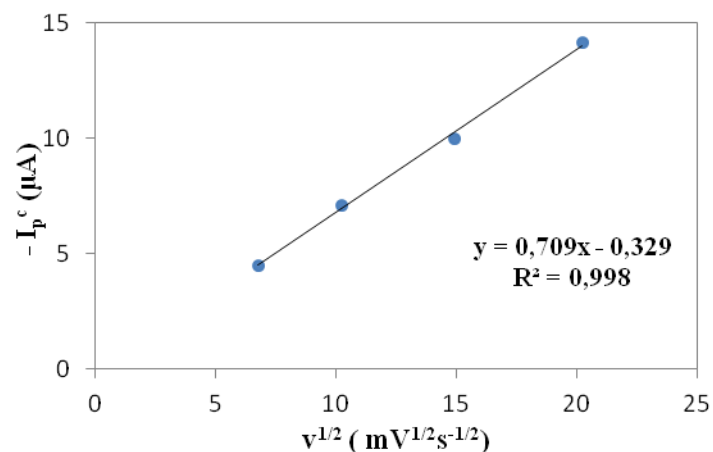


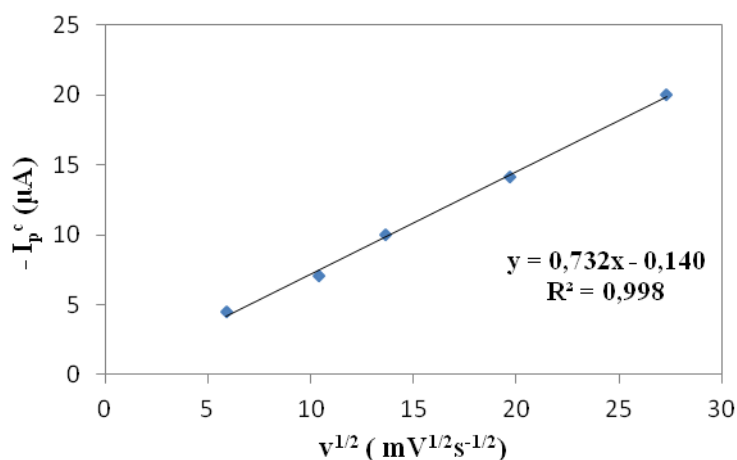
Figura 5.3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéster propargílico **1c** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$ num eléctrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial: a) 20 mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s, d) 200 mV/s e e) 400 mV/s.

Tabela 5.3 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéster propargílico **1c** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$ num eléctrodo de carbono vítreo.

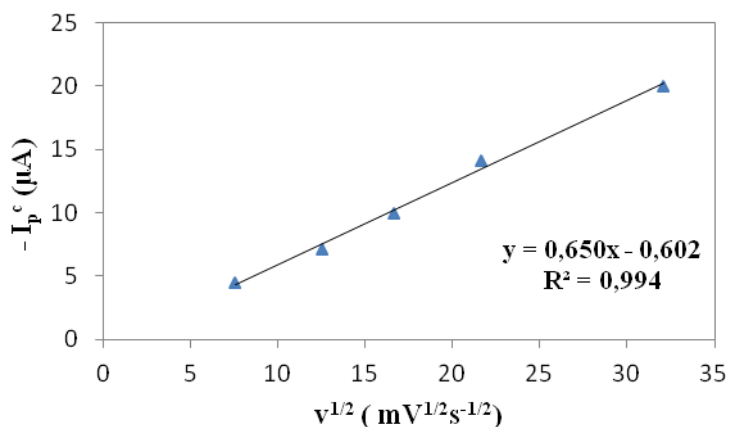
$\nu \text{ (mV/s)}$	$-E_p^c \text{ (V)}$	$ E_p^c - E_{p/2} \text{ (V)}$	$-I_p^c \text{ (}\mu\text{A)}$	$ I_p^c/\nu^{1/2} \text{ (}\mu\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}\text{)}$
20	1,43	0,13	7,54	53,32
50	1,44	0,14	12,50	55,90
100	1,47	0,14	16,62	52,56
200	1,50	0,15	21,60	48,30
400	1,59	0,15	32,09	50,73



(A)



(B)



(C)

Figura 5.4 – Variação de I_p^c com $v^{1/2}$ para uma solução: (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter propargílico **1a** em 1-propanol/ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ Et_4NBr num eléctrodo de carbono vítreo; (B) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéster alílico **1b** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ Et_4NBr num eléctrodo de carbono vítreo; e (C) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéster propargílico **1c** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ Et_4NBr num eléctrodo de carbono vítreo.

Nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3 observa-se que **1** apresenta uma primeira onda de redução, não se obtendo o pico de oxidação correspondente, apresentando por isso um comportamento totalmente irreversível.

O primeiro pico de redução observado corresponde à clivagem da ligação carbono-bromo.

As tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam os valores obtidos para os potenciais de pico de corrente catódica (E_p^c), a diferença entre o potencial de pico catódico e o potencial a meia altura de pico, $|E_p^c - E_{p/2}|$, os valores das intensidades de corrente de pico catódico (I_p^c) e de $|I_p^c/v^{1/2}|$, retirados dos voltamogramas cíclicos obtidos para a redução das soluções do bromoéter **1a** e dos bromoésteres **1b** e **1c**.

Observa-se que os potenciais de pico catódico se tornam mais negativos e que a intensidade de corrente de pico catódico aumenta à medida que aumenta a velocidade de varrimento de potencial. Também se observa que os valores do parâmetro $|I_p^c/v^{1/2}|$ são independentes da velocidade de varrimento de potencial, o que indica que o processo é controlado por difusão.

A figura 5.4 apresenta a variação de I_p^c com $v^{1/2}$ para os haletos insaturados **1**, onde se pode observar uma relação linear, o que indica que se trata de um processo controlado por difusão.

5.2. Processo de redução eletroquímica do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$

A figura 5.5 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ em 1-propanol contendo $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de Et_4NBr , a diferentes velocidades de varrimento de potencial, num eléctrodo de carbono vítreo.

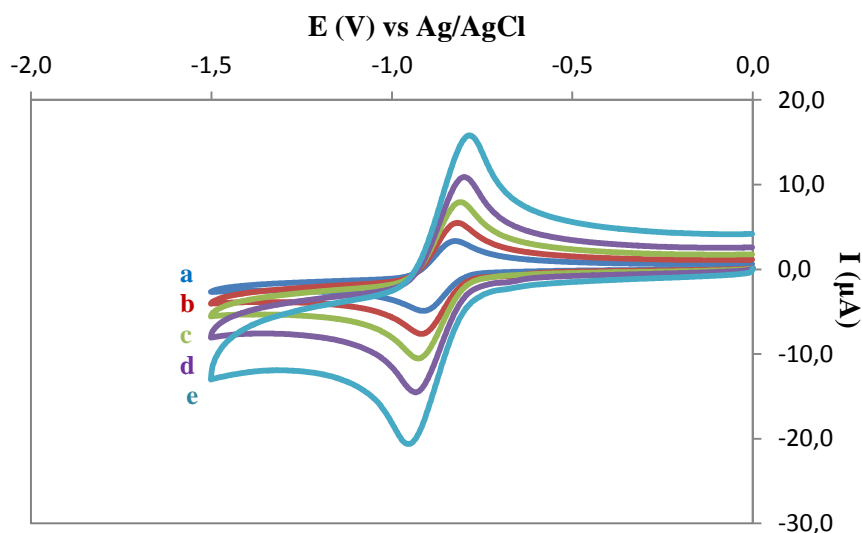


Figura 5.5 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ em 1-propanol/ $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$ num eletrodo de carbono vítreo e às velocidades de varrimento de potencial: a) 20 mV/s, b) 50 mV/s, c) 100 mV/s, d) 200 mV/s e e) 400 mV/s.

Tabela 5.4 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ em 1-propanol/ $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$ num eletrodo de carbono vítreo.

ν (mV/s)	$-E_p^c$ (V)	$-E_p^a$ (V)	$ E_p^c - E_p^a $ (mV)	$-I_p^c$ (μA)	I_p^a (μA)	$ I_p^c/I_p^a $	$ I_p^c/C\nu^{1/2} $ ($\text{A mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$)
20	0,92	0,83	90	4,60	4,01	1,2	31,90
50	0,92	0,82	100	7,13	6,44	1,1	31,30
100	0,93	0,81	110	9,86	8,89	1,1	30,60
200	0,94	0,80	130	13,26	12,13	1,1	29,10
400	0,96	0,79	170	18,27	16,76	1,1	28,30

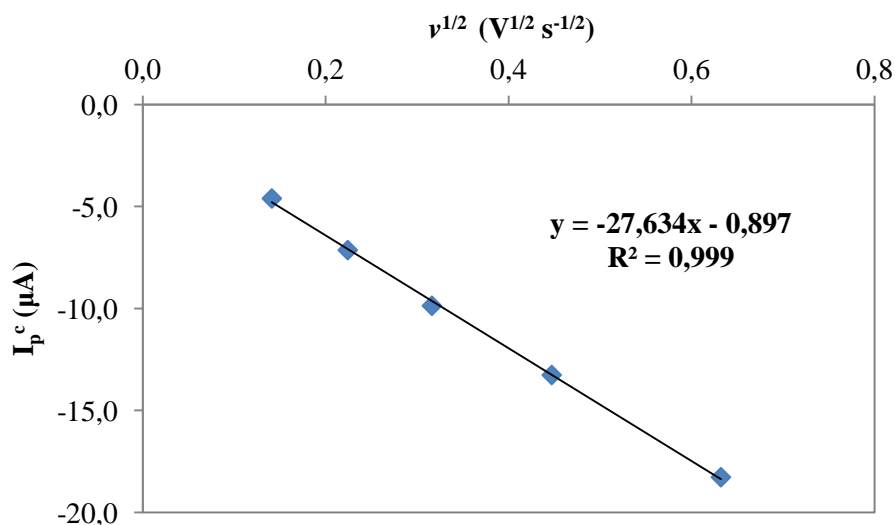


Figura 5.6 - Representação gráfica de I_p^c vs $v^{1/2}$ para uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ em 1-propanol/ $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$ num eléctrodo de carbono vítreo.

Na figura 5.5 observa-se que, às diferentes velocidades de varrimento de potencial, os voltamogramas cíclicos apresentam uma onda de intensidade de corrente catódica e a correspondente onda de intensidade de corrente anódica.

A tabela 5.4 apresenta os valores obtidos para os potenciais de pico de intensidade de corrente catódica (E_p^c) e anódica (E_p^a), a separação entre os picos anódico e catódico, $|E_p^c - E_p^a|$, os valores das intensidades de corrente de pico catódico (I_p^c) e pico anódico (I_p^a) e ainda a razão entre estas duas intensidades de corrente eléctrica (I_p^c/I_p^a), obtidos dos voltamogramas cíclicos do complexo de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$.

Os dados apresentados na tabela 5.4 permitem verificar que, os valores de potencial de pico catódico (E_p^c) não variam com a velocidade de varrimento de potencial e que a razão $|I_p^c/I_p^a|$ é aproximadamente 1. Também se observa que os valores $|E_p^c - E_p^a|$ são próximos de 120 mV. A variação apresentada na separação dos potenciais dos picos catódico e anódico pode ser devida à existência de queda óhmica.

Observa-se ainda que o parâmetro $|I_p^c/Cv^{1/2}|$ é independente da velocidade de varrimento de potencial, o que indica que o processo é controlado por difusão.

O potencial de redução padrão foi calculado experimentalmente através da relação $(E_p^c + E_p^a)/2$ tendo-se obtido o valor de $-0,87 \text{ V vs Ag/AgCl/3 mol dm}^{-3}$ de KCl em água.

Através da equação (9) e do declive da reta apresentada na figura 5.6, podemos calcular o coeficiente de difusão do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ tendo-se obtido o valor de $2,02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Pela análise da figura 5.5 podemos verificar que o complexo de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ se reduz numa região de potenciais onde o haleto insaturado **1** não é eletroativo, sendo esta uma das condições necessárias para ocorrer o fenómeno de catálise.

Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados publicados por Pletcher *et al* [54], pelo que podemos concluir que o complexo se reduz segundo um processo reversível envolvendo um eletrão por molécula de acordo com a equação (38):



5.3. Catálise eletroquímica homogênea

Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de soluções do complexo de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na ausência e na presença de cada um dos haletos insaturados **1**. Numa primeira fase foram traçados os voltamogramas cíclicos para a redução de soluções contendo apenas $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ a diferentes velocidades de varrimento de potencial e, posteriormente, após a adição de diferentes quantidades de cada um dos haletos insaturados **1**.

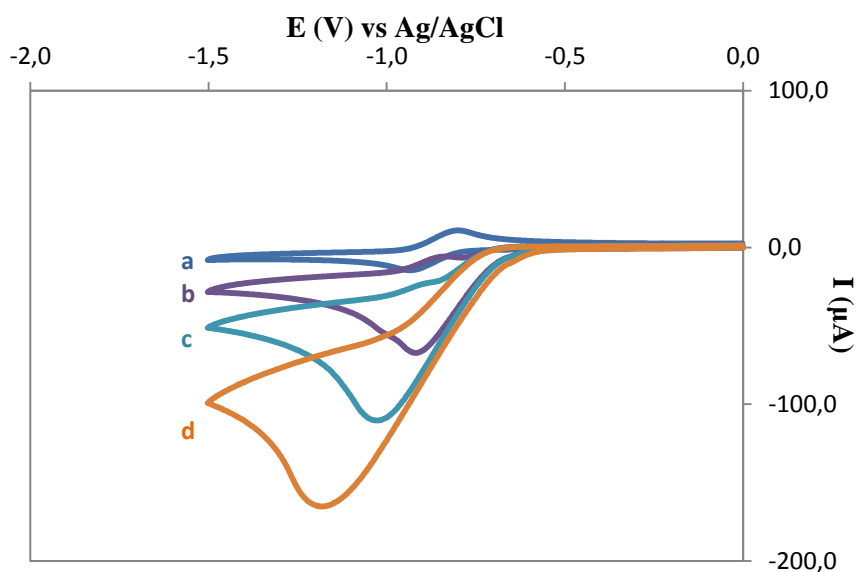


Figura 5.7 - Voltamogramas cíclicos obtidos num eletrodo de carbono vítreo para a redução de soluções em 1-propanol/ $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$ à velocidade de varrimento de potencial de 200 mV/s : a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$; b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter **1a**; c) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter **1a**; e d) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e $16,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter **1a**.

Tabela 5.5 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéter propargílico **1a** em 1-propanol/ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ Et_4NBr num eléctrodo de carbono vítreo.

γ ($C_{\text{sub}}/C_{\text{cat}}$)	ν (mVs^{-1})	$-E_p^c$ (V)	$-I_c$ (μA)	$ I_c/\nu^{1/2} $ ($\mu\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$)	I_c/I_d
1	20	0,75	6,02	42,53	1,31
	50	0,77	9,47	42,35	1,33
	100	0,78	13,55	42,85	1,37
	200	0,83	18,79	42,02	1,42
	400	0,83	24,67	39,01	1,35
2	50	0,78	14,21	63,53	2,25
	100	0,79	19,15	60,56	2,11
	200	0,82	27,38	61,22	2,22
5	50	0,85	36,66	163,95	5,92
	100	0,88	49,15	155,41	5,55
	200	0,93	65,58	146,64	5,38
10	50	0,92	61,44	274,78	9,62
	100	0,97	82,26	260,13	9,21
	200	1,03	108,25	242,05	8,80
16	20	0,96	58,97	416,96	13,18
	50	1,05	93,63	418,73	13,73
	100	1,11	127,30	402,56	13,43
	200	1,18	163,60	365,82	12,79
	400	1,30	213,60	337,73	11,56
25	20	0,93	79,09	559,25	18,94
	50	0,99	143,30	640,86	22,32
	100	1,06	197,50	624,55	22,13
	200	1,14	262,70	587,42	20,97
	400	1,25	335,30	530,16	19,85

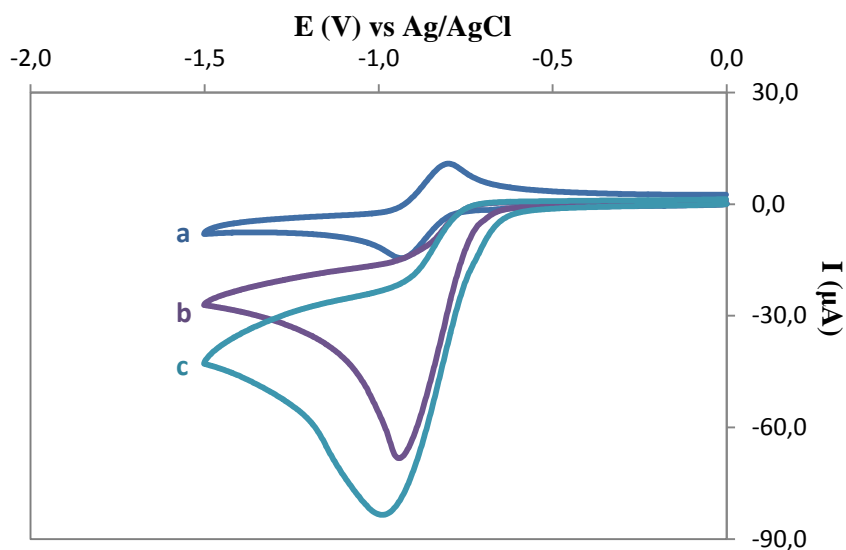


Figura 5.8 - Voltamogramas cíclicos obtidos num eléctrodo de carbono vítreo para a redução de soluções em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr à velocidade de varrimento de potencial de 200 mV/s: a) 1,0×10⁻³ mol dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂; b) 1,0×10⁻³ mol dm⁻³ [Ni(tmc)]Br₂ e 5,0×10⁻³ mol dm⁻³ de bromoéster **1b**; e c) 1,0×10⁻³ mol dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂ e 10,0×10⁻³ mol dm⁻³ de bromoéster **1b**.

Tabela 5.6 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1b** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ Et_4NBr num eletrodo de carbono vítreo.

γ ($C_{\text{sub}}/C_{\text{cat}}$)	ν (mVs^{-1})	$-\text{E}_p^c$ (V)	$-\text{I}_c$ (μA)	$ \text{I}_c/\nu^{1/2} $ ($\mu\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$)	I_c/I_d
1	20	0,79	5,37	37,96	1,41
	50	0,78	9,40	42,06	1,55
	100	0,80	11,61	36,72	1,37
	200	0,80	17,19	38,45	1,40
2	20	0,83	9,80	69,29	2,58
	50	0,83	17,14	76,65	2,83
	100	0,84	22,40	70,85	2,64
	200	0,85	32,29	72,21	2,63
5	20	0,87	20,99	148,39	5,52
	50	0,88	34,67	155,05	5,72
	100	0,93	47,36	149,75	5,59
	200	0,94	67,39	150,68	5,50
10	20	0,91	25,20	178,19	6,63
	50	0,92	44,46	198,81	7,33
	100	0,95	59,46	188,01	7,02
	200	0,99	81,22	181,60	6,60
16	20	0,93	34,83	246,29	9,16
	50	0,98	56,54	252,83	9,33
	100	1,01	68,83	217,66	8,13
	200	1,06	98,51	220,28	8,01

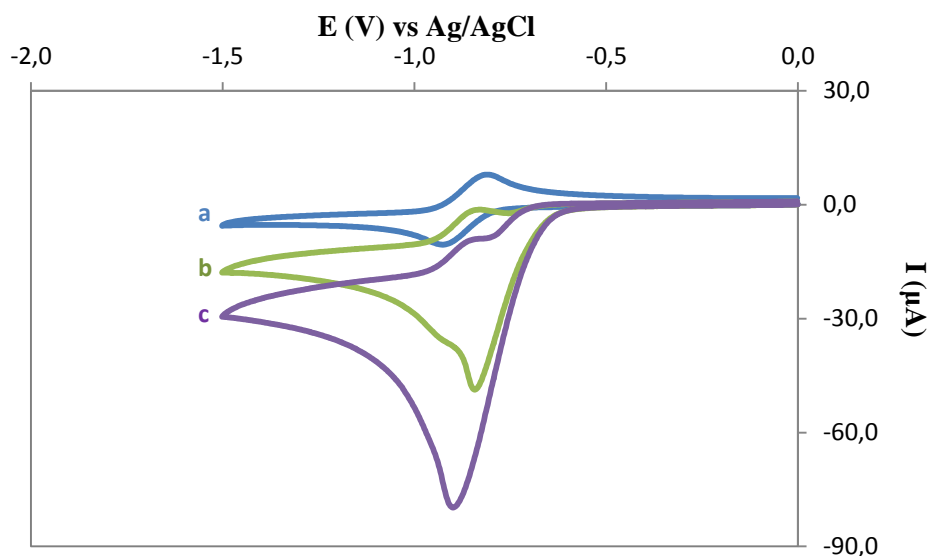


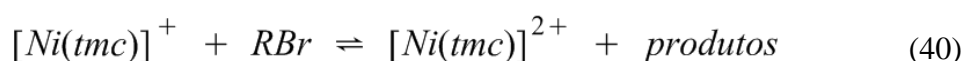
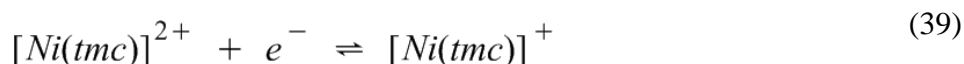
Figura 5.9 - Voltamogramas cíclicos obtidos num elétrodo de carbono vítreo para a redução de soluções em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr à velocidade de varrimento de potencial de 100 mV/s: a) 1,0×10⁻³ mol dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂; b) 1,0×10⁻³ mol dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂ e 5,0×10⁻³ mol dm⁻³ de bromoéster **1c**; e c) 1,0×10⁻³ mol dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂ e 10,0×10⁻³ mol dm⁻³ de bromoéster **1c**.

Tabela 5.7 - Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução 1,0×10⁻³ mol dm⁻³ do complexo [Ni(tmc)]Br₂ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1c** em 1-propanol/0,20 mol dm⁻³ Et₄NBr num elétrodo de carbono vítreo.

γ (C _{sub} /C _{cat})	ν (mVs ⁻¹)	$-E_p^c$ (V)	$-I_c$ (μA)	$ I_c/\nu^{1/2} $ (μA V ^{-1/2} s ^{1/2})	I_c/I_d
2	50	0,77	14,24	63,68	2,19
	100	0,79	20,09	63,51	2,16
	200	0,82	29,66	66,31	2,19
5	50	0,82	33,57	150,11	5,15
	100	0,85	47,00	148,61	5,06
	200	0,89	63,82	142,92	4,72
10	50	0,89	52,92	236,67	8,12
	100	0,91	76,23	241,06	8,20
	200	0,95	102,96	230,21	7,60

Nas figura 5.7, 5.8 e 5.9 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de soluções do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na ausência e na presença de diferentes concentrações de haleto insaturado **1**, onde $\gamma = [\text{RBr}]/[\text{Ni}(\text{II})]$.

Analisando as figuras 5.7, 5.8 e 5.9 podemos verificar que, após adição dos diferentes haletos insaturados **1** à solução do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$, a intensidade de corrente para a redução do complexo de níquel (II) aumenta à medida que aumenta a concentração do haleto insaturado **1** e que o pico anódico desaparece. A corrente catalítica observada, I_c , deve-se à regeneração do catalisador de acordo com o seguinte mecanismo:



onde RBr corresponde ao haleto insaturado **1**.

Os dados obtidos destas experiências são apresentados nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7 as quais apresentam para cada γ , às velocidades de varrimento de potencial indicadas, os valores dos potenciais de pico de intensidade de corrente catódica (E_p^c), os valores da intensidade de corrente catódica I_c e a razão I_c/I_d , onde I_c é a intensidade de corrente de pico catódica obtida para a redução da solução de níquel (II) na presença de cada um dos haletos insaturados **1** e I_d é a intensidade de corrente de pico catódica obtida para a redução do complexo de níquel (II) na ausência de cada um dos haletos insaturados **1**.

Através dos dados apresentados nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7 pode concluir-se que a extensão da reação catalítica aumenta à medida que aumenta a concentração do haleto insaturado para uma dada concentração de catalisador.

Além disso, verifica-se também que as representações gráficas de I_c/I_d em função de $[\text{RBr}]^{1/2}$ são lineares, como se pode observar nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12 para cada um dos haletos insaturados de acordo com a equação (28).

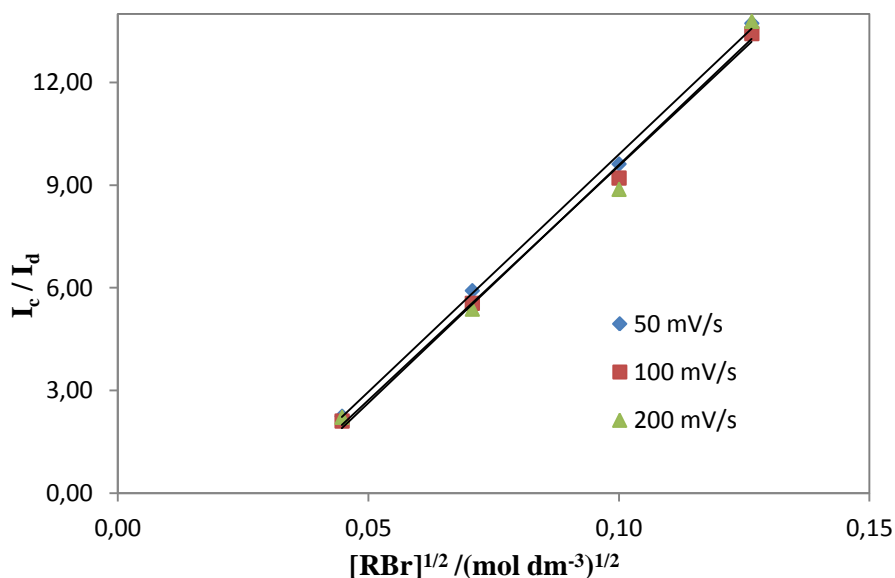


Figura 5.10 - Representação gráfica de I_c/I_d em função de $[RBr]^{1/2}$ para soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e diferentes concentrações de bromoéter **1a** em 1-propanol/ $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$.

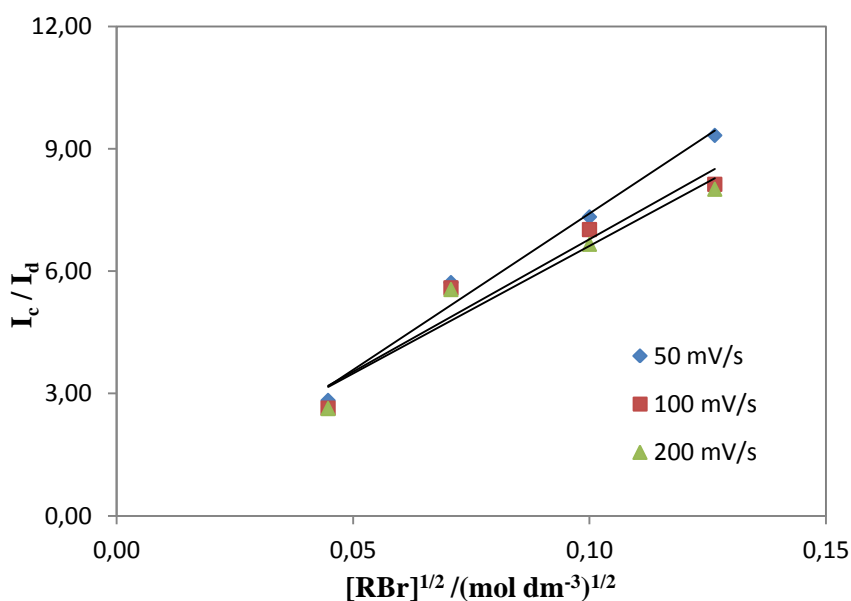


Figura 5.11 - Representação gráfica de I_c/I_d em função de $[RBr]^{1/2}$ para soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e diferentes concentrações de bromoéster **1b** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$.

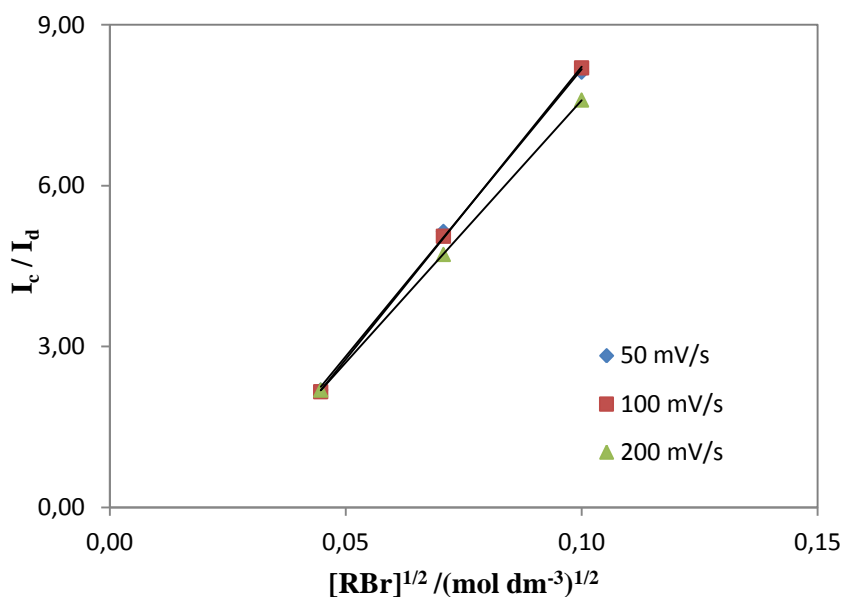


Figura 5.12 - Representação gráfica de I_c/I_d em função de $[RBr]^{1/2}$ para soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ e diferentes concentrações de bromoéster **1c** em 1-propanol/ $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$.

5.4. Eletrólises exaustivas a potencial constante do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de cada um dos haletos insaturados

Foram realizadas eletrólises exaustivas a potencial constante de soluções do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações de cada um dos haletos insaturados **1** num eletrodo de carbono vítreo reticulado em 1-propanol ou em 1-propanol/ H_2O contendo $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBr}$.

O potencial aplicado nas eletrólises foi sempre aproximadamente 100 mV após o potencial de pico de redução do catalisador na presença de cada um dos haletos insaturados **1**.

Na figura 5.13 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,88 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de $1,88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter propargílico **1a** antes (b) e após (a) a eletrólise. Os voltamogramas cíclicos foram traçados com o auxílio de um eletrodo de carbono vítreo a uma velocidade de varrimento de potencial de 100 mVs^{-1} .

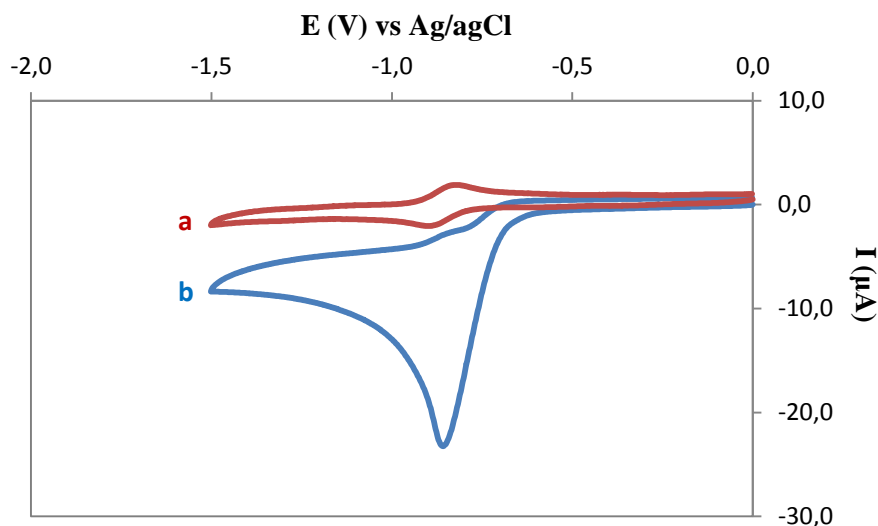


Figura 5.13 - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,88 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de $1,88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter propargílico **1a**, à velocidade de varrimento de 100 mVs^{-1} onde: a) voltamograma cíclico obtido após a eletrólise e b) voltamograma cíclico obtido antes da eletrólise num eletrodo de carbono vítreo ($A = 0,071 \text{ cm}^2$).

Analisando a figura 5.13 verifica-se que no final da eletrólise todo o substrato foi reduzido e o catalisador regenerado.

A figura 5.14 apresenta um gráfico de intensidade de corrente elétrica em função da carga que passou durante a eletrólise de $1,88 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de $1,88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromoéter propargílico **1a** em 1-propanol contendo $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de Et_4NBr , onde se pode verificar que a corrente elétrica decresce à medida que a carga aumenta.

No final das eletrólises as soluções foram analisadas por cromatografia em fase gasosa.

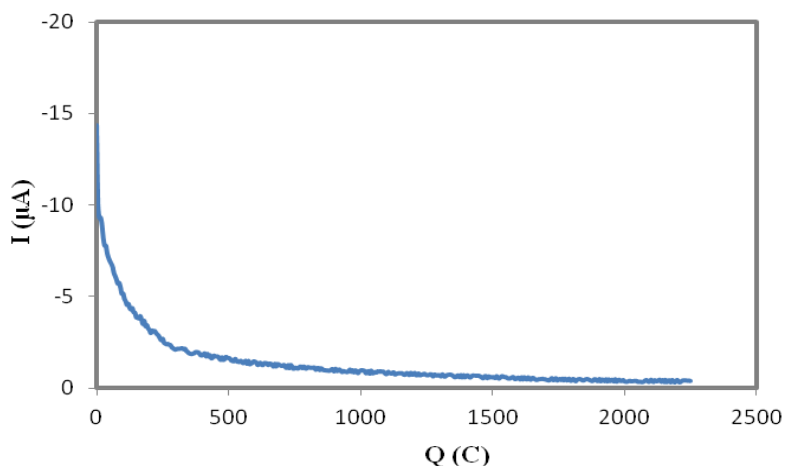


Figura 5.14 - Gráfico da intensidade de corrente elétrica em função da carga que passou durante a eletrólise de $1,88 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de $1,88 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de bromoéter **1a** em 1-propanol contendo $0,10$ mol dm^{-3} Et_4NBr .

Na tabela 5.8 são apresentados os valores de n e os rendimentos dos produtos (com rendimentos absolutos reproduzíveis a ± 3 %) obtidos de uma média de duas eletrólises.

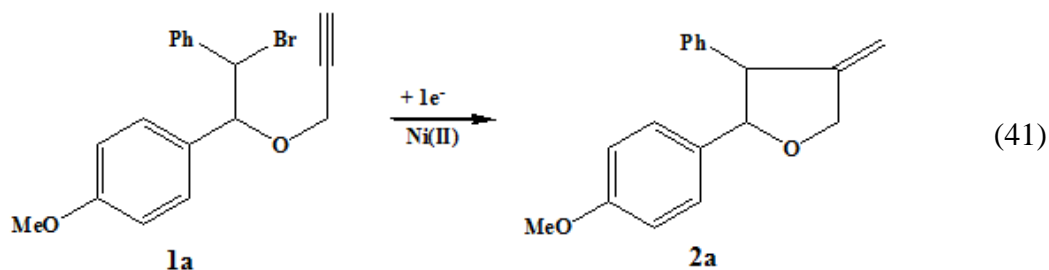
Tabela 5.8 – Resultados das eletrólises exaustivas a potencial controlado para a redução catalítica dos haletos insaturados **1** pelo complexo de $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ eletrogerado num eletrodo de carbono vítreo reticulado em 1-propanol contendo $0,10$ mol dm^{-3} de Et_4NBr .

Experiência	$[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$, M	[1], M	n^a	Produtos obtidos, % ^b	
RBr = 1-[2-bromo-2-fenil-1-(prop-2'-inilo)etil]-4-metoxibenzeno (1a)				2a	
1	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	0,98	94	
2	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	1,05	90	
3 ^c	$3,8 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	1,05	99	
4 ^c	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	1,07	93	
RBr = 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-aliloxipropanoato de etilo (1b)				2b	(d.r.)^d
5	$3,8 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$	1,03	75	(90:10)
6	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	1,00	65	(90:10)
7 ^c	$3,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	1,05	69	(90:10)
RBr = 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-propargiloxipropanoato de etilo (1c)				2c	2c'
8	$3,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	1,07	52	17
9 ^c	$3,7 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$	1,03	70	30

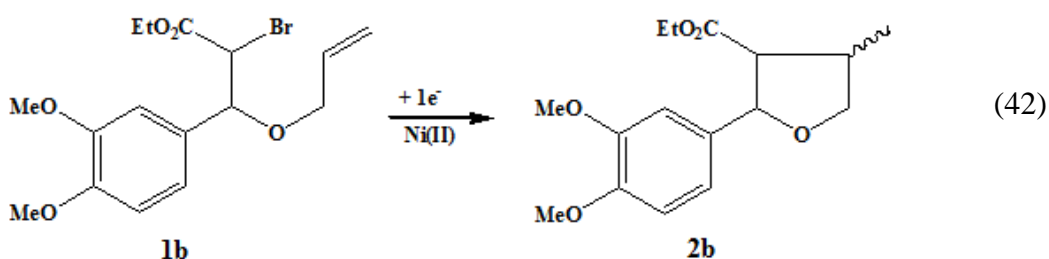
^a Número de elétrons por molécula do material de partida. ^b % = rendimento expresso em percentagem de **1** incorporado no respetivo produto. ^c Realizada em 1-PrOH/ H_2O (9:1). ^d Razão diastereomérica (*cis:trans*).

Através dos dados apresentados na tabela 5.8 podemos observar que o processo de redução catalítica de cada um dos haletos insaturados envolve a transferência de um elétron por molécula.

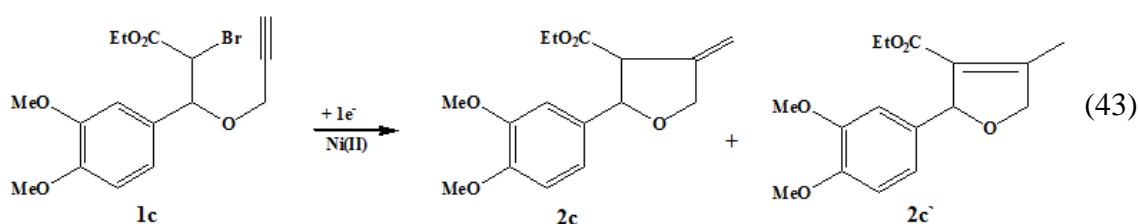
Observa-se também que a redução catalítica do substrato **1a** dá origem ao produto ciclizado **2a**:



do substrato **1b** ao produto ciclizado **2b**:



e do substrato **1c** aos produtos ciclizados **2c** e **2c'**:



Verifica-se que os rendimentos dos produtos obtidos e os valores de n não dependem da razão entre a concentração inicial do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ e a do haleto insaturado.

Foi também estudada a influência da água na seletividade da reação, tendo-se observado que não houve alteração significativa dos rendimentos dos produtos ciclizados (tabela 5.8, exp. 3, 4, 7 e 9).

6 Discussão dos Resultados

6.1. Redução direta dos haletos insaturados

Os voltamogramas cíclicos do bromoéter **1a** e dos bromoésteres **1b** e **1c** apresentam um primeiro pico de redução, não se observando o pico de oxidação correspondente, apresentando, por isso, um comportamento totalmente irreversível.

Os resultados de voltametria cíclica obtidos para cada haleto insaturado revelam que I_p varia linearmente com $v^{1/2}$, podendo assim considerar-se que o processo de transferência eletrónica é controlado por difusão.

6.2. Redução do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$

Analisando os resultados obtidos por voltametria cíclica, podemos verificar que o parâmetro $|I_p^c/Cv^{1/2}|$ é independente de v , podendo afirmar-se que o processo de transferência eletrónica é controlado por difusão.

No que se refere ao valor da razão $|I_p^c/I_p^a|$, este aproxima-se de um, para as diferentes velocidades de varrimento de potencial, o que mostra que o processo de redução do complexo é reversível.

Analisando os valores do potencial de pico de intensidade de corrente catódica e anódica, verifica-se que estes praticamente não sofrem alteração com a variação da velocidade de varrimento de potencial. Isto é indicativo de que E_p é independente de v , como é característico de sistemas eletroquimicamente reversíveis.

Os valores da separação entre os potenciais de pico de intensidade de corrente catódica e anódica, $|E_p^c - E_p^a|$, obtidos às diferentes velocidades de varrimento de potencial, são superiores aos esperados (60 mV) para um mecanismo reversível envolvendo a transferência de um eletrão. Estes desvios nos valores de $|E_p^c - E_p^a|$ podem dever-se, como já foi referido, a efeitos de queda óhmica de potencial.

Através dos resultados experimentais obtidos podemos então concluir que a redução eletroquímica do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ ocorre segundo um processo

reversível e que o complexo de níquel (I) resulta da transferência de uma mole de eletrões por mole de complexo de níquel (II), de acordo com a equação (44).



6.3. Redução eletroquímica indireta dos haletos insaturados

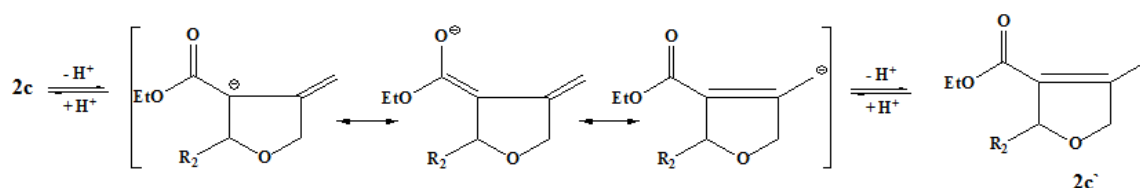
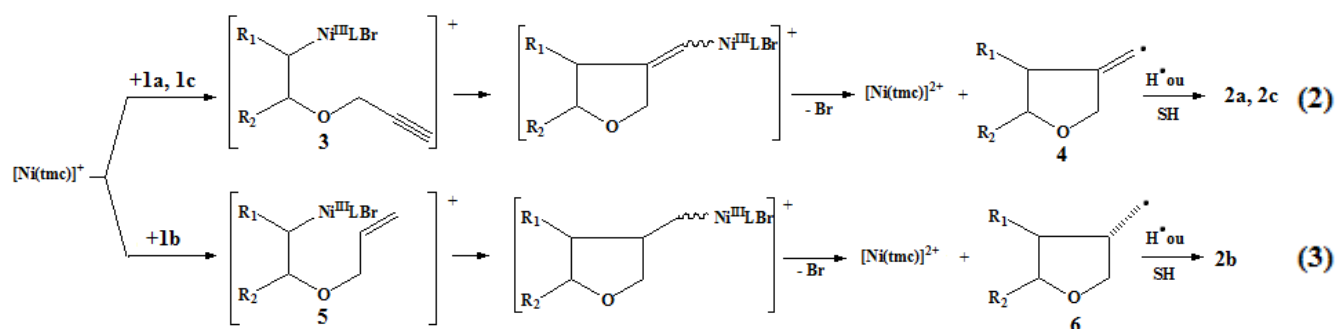
Quando é adicionado à solução do complexo de $[Ni(tmc)]Br_2$ o haleto insaturado **1**, verifica-se que ocorre um aumento significativo da intensidade de corrente de pico catódica e que o pico de intensidade de corrente anódica desaparece.

A ausência do pico de oxidação é devida ao rápido consumo do complexo de níquel (I) pelo haleto insaturado **1**, fazendo com que o complexo de níquel (I) não sofra oxidação para dar origem ao complexo de níquel (II) quando se inverte o varrimento de potencial. Por sua vez, o aumento da intensidade de corrente de pico catódica é devido à regeneração do complexo de níquel (II).

Podemos verificar também que os valores da razão $I_c/v^{1/2}$ aumentam à medida que a velocidade de varrimento de potencial, v , diminui.

Com base nestes dados, podemos concluir que estamos em presença de um mecanismo catalítico do tipo EC^* .

Assim, tendo em conta o número de eletrões envolvidos no processo e os produtos obtidos, podemos propor o seguinte mecanismo para a ciclização eletrorredutiva indireta de cada haleto insaturado **1**:



1a: R₁= fenilo ; R₂= 4-metoxifenilo

1b: R₁= etoxicarbonilo ; R₂= 3,4-dimetoxifenilo

1c: R₁= etoxicarbonilo ; R₂= 3,4-dimetoxifenilo

SH = Solvente

Deste modo, num primeiro passo ocorrerá a redução do complexo de níquel (II) de acordo com a equação (1). Logo que o complexo de níquel (I) se forma, este reage com o haleto insaturado **1**, originando os intermediários **3** e **5**, de acordo com as equações (2) e (3), respetivamente.

Uma vez formados os intermediários **3** e **5**, estes sofrem ciclização intramolecular rápida, formando os radicais **4** e **6** respetivamente, com regeneração do complexo de níquel (II). Posteriormente, os radicais **4** e **6**, após abstração de um átomo de hidrogénio fornecido, por exemplo, pelo solvente, levam à formação dos produtos ciclizados **2**.

7 Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a ciclização eletroquímica indireta dos haletos insaturados **1** utilizando o complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ é possível levando à formação dos produtos cíclicos **2**.

Os rendimentos obtidos nas eletrólises foram elevados, podendo este método constituir uma alternativa não poluente aos métodos sintéticos convencionais.

Uma das vantagens deste método é que evita a utilização de reagentes tóxicos e de difícil separação do produto final, como o exemplo, o hidreto de tributilestanho.

8 Referências Bibliográficas

- [1] Stephen P. Stanforth, "Natural Product Chemistry at a Glance", Wiley-Blackwell, Science, 2006.
- [2] K. D. R. Setchell, "Lignans in man and in animal species", *Nature*, **1980**, 287.
- [3] Lutz-Friedjan Tietze, Theophil Eicher, Ulf Diederichsen, Andreas Speitcher, "Reactions and Syntheses in the Organic Chemistry Laboratory", Wiley-VCH, Science, 2007.
- [4] J. J. Pan, S.-L. Chen, M.-H. Yang, J. Wu, J. Sinkkonen, K. Zou, *Nat. Prod. Rep.*, **2009**, 26, 1251.
- [5] Robert S. Ward, *Nat. Prod. Rep.*, **1999**, 16, 75.
- [6] B. Giese, "Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds", Pergamon Press, Oxford, 1986.
- [7] W. B. Motherwell, D. Crich, "Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis", Academic Press, Orlando, 1991.
- [8] S. C. Roy, S. Adhikari, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 8415.
- [9] M. Srikrishna, *Curr. Sci.*, **1987**, 56, 392.
- [10] S. C. Roy, C. Guin, K. K. Rana, G. Maiti, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 2435.
- [11] S. C. Roy, *J. Indian Inst. Sci.*, **2001**, 81, 477.
- [12] S. Ozaki, H. Matsushita, Matsushita, M. Emoto, H. Ohmori, *Chem. Pharm. Bull.*, **1995**, 43, 32.
- [13] M. Ihara, F. Setsu, J. Tokunaga, K. Fukumoto, J. Kashiwagi, T. Osa, *Chem. Pharm. Bull.*, **1995**, 43, 36.
- [14] M. Hammouche, D. Lexa, M. Mommenteau, J. M. Savéant, *Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8455.
- [15] O.N. Efimov, V. V. Strelets, *Coord. Chem. Ver.*, **1990**, 99, 15.
- [16] D. Shriver, P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, "Inorganic Chemistry", W.H. Freeman, 2009.
- [17] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *Electroanal. Chem.*, **1978**, 87, 39.
- [18] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *Electroanal. Chem.*, **1978**, 87, 55.

- [19] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *Electroanal. Chem.*, **1978**, 78, 43.
- [20] C. P. Andrieux, A. Merz, J. M. Savéant, R. Tomahogh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1937.
- [21] C. P. Andrieux, J. M. Savéant, K. B. Su, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 3815.
- [22] C. P. Andrieux, I. Gallardo, J. M. Savéant, K. B. Su, *J. Am. Chem.*, **1986**, 108, 638.
- [23] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat J. M. Savéant, *J. Am. Chem.*, **1979**, 101, 3431.
- [24] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat J. M. Savéant, *J. Am. Chem.*, **1980**, 102, 3806.
- [25] Armando L. R. Ataíde, “Síntese de compostos orgânicos cíclicos usando métodos electroquímicos”, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2000.
- [26] A. M. Stolzenberg, M. T. Stershic, *J. Am. Chem.*, **1988**, 110, 3691.
- [27] C. Gosden, K. P. Healy, D. Pletcher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 972.
- [28] H. Lund, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, 65, 205.
- [29] J. M. Savéant, *J. Am. Chem.*, **1987**, 109, 6788.
- [30] H. U. Blaser, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1684.
- [31] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, “Organic Chemistry”, 2ª Ed., Worth Publishers, Nova Iorque, 1976.
- [32] D. Lexa, J. M. Savéant, K. B. Su, D. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7617.
- [33] S. Wherland, *Coord. Chem. Ver.*, **1993**, 123, 169.
- [34] J. H. Espenson, M. S. Ram, A. Bakac, *J. Am. Chem.*, **1987**, 109, 6892.
- [35] A. Bakac, J. H. Espenson, *J. Am. Chem.*, **1986**, 108, 713.
- [36] M. S. Ram, A. Bakac, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3267.
- [37] Derek Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, D. Pletcher, “Instrumental Methods in Electrochemistry”, Albion/Hordwood Publishing Ltd, September, 2002.
- [38] D. Pletcher, “A First Course in Electrode Processes”, 2ª Ed., Univ. Southampton, Royal Society of Chemistry, 2009.
- [39] A. J. Bard, L. R. Faulkner (Eds.), “Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications”, Jonh Wiley & Sons, Nova Iorque, 1980.
- [40] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 706.
- [41] L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, 48, 113.
- [42] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 178.

- [43] J. M. Savéant, *Electrochim. Acta*, **1967**, *12*, 753.
- [44] M. Mastragostino, N. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1968**, *13*, 721.
- [45] C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, *113*, 19.
- [46] “Advances in polarography”, Proceedings of the Second International Congress Held at Cambridge, Vol. 1, Nova Iorque, 1960.
- [47] J. M. Savéant, E. Viannelo, *J. Electrochim. Acta*, **1965**, *10*, 905.
- [48] K. B. Su, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *171*, 341.
- [49] C. P. Andrieux, L. Gélis, M. Medebielle, P. Pinson, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 3509.
- [50] John V. Kenkel, “Analytical Chemistry of Technicians”, 3^a Ed., Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2002.
- [51] H. J. Chaves das Neves, “Introdução á Prática da Cromatografia Gás-Líquido”, 1^a Ed, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 1980.
- [52] B. Bosnich, M. L. Tobe, G. A. Webb, *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 1109.
- [53] R. Mccague, R. G. Pritchard, R. J. Stocclley, D. S. Williamsn, *Chem. Commun.*, **1998**, 2961.
- [54] K. P. Heely, D. Pletcher, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *161*, 109.